

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической
технологии, нефтехимии и биотехнологии»

(код и наименование направления подготовки)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: **Разработка технологических решений получения
биоразлагаемых полимеров из целлюлозосодержащих отходов**

Студент

А.Н. Жаркова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

В.В. Заболотских

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Консультанты

Н. В. Яценко

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий кафедрой
«Рациональное
природопользование
и ресурсосбережение»

к. п. н., доцент М.В. Кравцова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« ____ » _____ 20 ____ г.

Тольятти 2017

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ

Завкафедрой «РПиР»

М.В. Кравцова

(подпись)

(И.О. Фамилия)

«26» января 2017г.

ЗАДАНИЕ
на выполнение бакалаврской работы

Студент: Жаркова Анна Николаевна

1. Тема: Разработка технологических решений получения биоразлагаемых полимеров из целлюлозосодержащих отходов
2. Срок сдачи студентом законченной бакалаврской работы 14.06.2017г.
3. Исходные данные к бакалаврской работе:
 - 3.1. Способы и методы получения биоразлагаемых полимеров из отходов
 - 3.2. Технология получения полимеров из бутадиена и альфаметилстирола на примере технологического процесса на ООО «СИБУР Тольятти»
 - 3.3. Отходы как источник получения биоразлагаемых полимеров
4. Содержание бакалаврской работы:
 - 4.1. Теоретический анализ проблемы образования полимерных отходов и их влияния на окружающую среду.
 - 4.2. Анализ проблемы получения биоразлагаемых полимеров из отходов.
 - 4.3. Сравнительный анализ способов и методов получения полимерных материалов. Патентный поиск технологий получения биополимеров из целлюлозосодержащих отходов.

4.4. Проведение экспериментальных исследований различных видов целлюлозосодержащих отходов как источников получения биополимеров с заданными свойствами.

4.5. Экспериментальное моделирование получения биоразлагаемых полимеров в лабораторных условиях.

4.6. Разработка технологической схемы получения биоразлагаемых полимеров из целлюлозосодержащих отходов. Эколого-экономический расчет предлагаемой технологии.

5. Дата выдачи задания « 26 » января 2017г.

Руководитель бакалаврской работы

(подпись)

В. В Заболотских

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

(подпись)

А. Н. Жаркова

(И.О. Фамилия)

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ

Завкафедрой «РПиР»

М.В. Кравцова

(подпись)

(И.О. Фамилия)

«26» января 2017г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН
выполнения бакалаврской работы

Студента: Жарковой Анны Николаевны

по теме: Разработка технологических решений получения биоразлагаемых полимеров из целлюлозосодержащих отходов

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руковод ителя
Введение	15.05.2017	15.05.2017	выполнено	
Теоретический анализ проблемы образования полимерных отходов и их влияния на окружающую среду	17.05.2017	17.05.2017	выполнено	
Анализ проблемы получения биоразлагаемых полимеров из отходов	20.05.2017	20.05.2017	выполнено	
Сравнительный анализ способов и методов получения полимерных материалов. Патентный поиск технологий получения биополимеров из отходов	23.05.2017	23.05.2017	выполнено	

Проведение экспериментальных исследований различных видов целлюлозосодержащих отходов как источников получения биополимеров с заданными свойствами	25.05.2017	25.05.2017	выполнено	
Экспериментальное моделирование получения биоразлагаемых полимеров в лабораторных условиях	28.05.2017	28.05.2017	выполнено	
Разработка технологической схемы получения биоразлагаемых полимеров из целлюлозосодержащих отходов. Эколого-экономический расчет предлагаемой технологии	01.06.2017	01.06.2017	выполнено	
Заключение	04.06.2017	04.06.2017	выполнено	

Руководитель бакалаврской
работы

В. В. Заболотских

(подпись) (И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

А. Н. Жаркова

(подпись) (И.О. Фамилия)

АННОТАЦИЯ

Бакалаврскую работу выполнила: Жаркова А.Н.

Тема работы: «Разработка технологических решений получения биоразлагаемых полимеров из целлюлозосодержащих отходов»

Научный руководитель: Заболотских В.В.

Цель бакалаврской работы – снижение загрязнения окружающей среды полимерными отходами на основе технологии получения биоразлагаемых полимеров из целлюлозосодержащих отходов.

Краткие выводы по бакалаврской работе: В работе были проанализированы проблемы, способы и методы получения полимерных материалов, проведены экспериментальные исследования по получению биоразлагаемых полимеров в лабораторных условиях и разработано технологическое решение получения биоразлагаемых полимеров из целлюлозосодержащих отходов.

Бакалаврская работа состоит из введения, трех частей, заключения, списка использованных источников.

Во введении обосновывается актуальность проводимого исследования, описывается цель, задачи, объект и предмет исследования. В первой части проанализированы существующие проблемы, способы и методы получения полимерных материалов. Во второй части проведены экспериментальные исследования получения биоразлагаемых полимеров. В третьей части разработано технологическое решение получения биоразлагаемых полимеров из целлюлозосодержащих отходов.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, 3-х разделов, заключения, списка литературы из 66 источников. Общий объем работы, без приложений 79 страниц машинописного текста, в том числе таблиц – 9, рисунков–16.

ABSTRACT

The title of the work is «Development of Technological Solutions for the Production of Biodegradable Polymers from Cellulosic Waste»

The aim of the work is to give some information about reduction of environmental pollution by polymer waste based on the technology of obtaining biodegradable materials.

The work consists of an introduction, three parts, conclusion, list of sources used.

Environmental pollution by polymer wastes is based on the technology of obtaining biodegradable materials from waste.

We first discuss the existing problems and methods for obtaining polymeric materials. We examine experimental studies of the production of biodegradable polymers. Finally, we have developed a technological solution for the production of biodegradable polymers from cellulosic waste.

The work consists of an introduction, 3 sections, conclusion, a list of literature used (66 sources). The total amount of work, without applications is 79 pages, including tables – 9, figures – 16.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	9
1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПЕРЕРАБОТКИ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ.....	11
1.1 Теоретический анализ проблемы образования полимерных отходов и их влияния на окружающую среду.....	11
1.2 Анализ проблемы получения биоразлагаемых полимеров из отходов.....	14
1.3 Сравнительный анализ способов и методов получения полимерных материалов.....	16
1.4 Патентный поиск технологий получения биополимеров из отходов.....	21
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ.....	34
2.1 Проведение экспериментальных исследований различных видов растительных отходов как источников получения биополимеров с заданными свойствами.....	34
2.2 Экспериментальное моделирование получения биоразлагаемых полимеров в лабораторных условиях.....	38
3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ.....	49
3.1 Процессуальная схема производства биоразлагаемого полимера.....	49
3.2 Технологическая схема получения биоразлагаемого полимера.....	51
3.3 Экономический расчет предлагаемой технологии.....	56
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	63
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	65

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время во всем мире наблюдается рост производства полимеров. По разным источникам на сегодняшний день, полимерная продукция составляет около 40% объёма бытовых и промышленных отходов. Объемы производства и пользования полимерами, получаемых из нефтехимического сырья, постоянно увеличиваются. Полимерные материалы теснят бумагу, металл, картон, стекло. В то же время увеличиваются и объемы производства изделий из полимерных материалов (в первую очередь – упаковочных изделий), оказывающихся впоследствии их использования на свалках [54]. Известно, что разложение традиционных полимерных материалов составляет десятки и сотни лет, а площади под свалками ограничены. Поэтому проблема полимерных отходов становится все более актуальной.

В США и Европе предложили как вариант решения этой проблемы использование полимеров, имеющих способность быстро разлагаться на безопасные для окружающей среды вещества [47].

Альтернативой обычным, синтетическим полимерам являются биополимеры - это полимерные материалы, способные при соответствующих условиях разлагаться на нейтральные для окружающей среды вещества [17]. Природа и скорость процесса разложения полимера зависят от таких факторов, как температура, влажность, аэрация, распределение микробиологической популяции, морфология полимера и пр. В конечном итоге биополимеры разлагаются на компоненты, участвующие в природном цикле –воду, углекислый газ, биомассу и др. Потенциал развития этого направления огромен. Но, несмотря на это, биоразлагаемые материалы в ближайшем будущем смогут занять только небольшой сегмент рынка пластиковых материалов. Причиной этого является цена.

Актуальность темы исследования. Проблема утилизации полимерных отходов в настоящее время является наиболее актуальной.

Количество бытовых отходов огромно, причём половину из них составляют пластиковые отходы. В последние годы во всем мире возрос интерес к биоразлагаемым полимерным материалам и упаковкам из них, которые разрушаются при воздействии различных микроорганизмов [30]. Необходимость создания таких материалов вызвана нехваткой места для утилизации мусора, высокими ценами на нефть (которая является сырьем для производства традиционных пластмасс), невозможностью многократной переработки традиционных полимеров (при переработке теряются некоторые свойства) и многочисленными экологическими проблемами, вызванными невозобновляемостью нефтяных ресурсов, а также производством и утилизацией традиционных пластмасс [18].

Цель работы: снижение загрязнения окружающей среды полимерными отходами на основе разработки технологических решений получения биоразлагаемых полимерных материалов из целлюлозосодержащих отходов.

Для достижения поставленной цели сформулированы **задачи:**

1. Провести теоретический анализ проблемы образования полимерных отходов и их влияния на окружающую среду.
2. Провести сравнительный анализ способов и методов получения биоразлагаемых полимерных материалов из целлюлозосодержащих отходов.
3. Провести экспериментальное моделирование получения биоразлагаемых полимеров из различных видов целлюлозосодержащих и синтетических полимерных материалов в лабораторных условиях.
4. Разработать технологическую схему получения биоразлагаемых полимеров из целлюлозосодержащих отходов и провести эколого-экономический расчёт предлагаемой технологии.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПЕРЕРАБОТКИ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ

1.1 Теоретический анализ проблемы образования полимерных отходов и их влияние на окружающую среду

XXI век – это не только век высоких технологий, но и глобальных экологических проблем. Одной из таких проблем является проблема загрязнения окружающей среды полимерными отходами.

Полимерные отходы захватывают одно из первых мест в составе твердо-бытовых отходов, по объему создания уступают отходам из бумаги и картона, тем не менее, согласно ежегодному приросту опережают только в 4% [22].

В настоящее время производится примерно 150 видов пластиков. 30% с этого числа предполагают смешение разных полимеров. Практика последних десяти лет показала, что сформировался рынок полимеров крупнотоннажного производства. Простые термопласты –полиэтилен низкого давления (ПЭВД), полипропилен (ПП), полистирол (ПС), поливинилхлорид (ПВХ) – составляют примерно 80% выпускаемых полимеров. На долю конструкционных пластиков – поликарбонаты, полиамиды, полиэтилентерефталат (ПЭТФ), полиметилметакрилат (ПММА), полифениленоксид –доводится примерно 19%. Сохранившийся 1% –это полимеры с особыми неповторимыми свойствами: полиэфиркетоны, полиимиды, полифениленсульфид и многие другие [66].

Полимерные материалы являются многокомпонентными системами, так как с целью их получения применяют помимо полимера разные компоненты (ингредиенты). Получение полимерных материалов, удовлетворяющих рабочим условиям применительно к разным отраслям индустрии, сельскому хозяйству, быту – считается задачей технологии изготовления полимерных материалов [58]. Многокомпонентность

полимеров зачастую приводит к тому, что их получение, а также фактическое использование в ряде случаев осложняется нежелательным процессом отделения из материала вредных низкомолекулярных веществ. В связи условий эксплуатации их численность может составлять до нескольких массовых процентов. В контактирующих с полимерными материалами средах допускается выявить десятки соединений разной химической природы [49].

Создание и применение полимеров напрямую либо опосредственно связано с воздействием на организм человека, на окружающую производственную среду и среду обитания человека, а также на окружающую среду в целом [57]. Последнее в особенности принципиально после использования полимеров и изделий из них, когда переработанные материалы подвергаются захоронению в почве, а вредоносные вещества, высвобождающиеся при разложении полимерного материала, засоряют почву, сточные воды, ухудшая тем самым положение окружающей среды.

Проблема утилизации полимерных отходов с каждым годом становится все острее. Объемы выпуска никак не разрушаемых в естественной среде синтетических пластмасс громадны, к настоящему моменту они достигли 180 млн. т год и каждый год растут приблизительно на 25 млн. При этом основная их часть складировается в свалках, так как повторной переработке в цивилизованных странах подвергаются никак не более 16-20% [25].

В настоящее время с целью очистки окружающей среды от пластиковых отходов деятельно разрабатываются два главных подхода: захоронение и утилизация. Захоронение пластиковых отходов - это «бомба замедленного действия» и переложение сегодняшних проблем на плечи будущих поколений [16]. Помимо этого, под полигоны и свалки твердых бытовых отходов каждый год отчуждается до 10 тыс. га земель, в том числе и плодородных, изымаемых из сельскохозяйственного оборота. Возможные пути уменьшения больших остатков синтетических пластиков - это

утилизация, которую можно разделить на ряд главных направлений: мусоросжигание, пиролиз, рециклизация и переработка [65].

Однако как мусоросжигание, так и пиролиз отходов тары и упаковки и согласно немалому счету пластмасс полностью никак не улучшают экологическую обстановку. Более того, мусоросжигание - это дорогостоящая процедура, вдобавок еще и приводящая к формированию высокотоксичных, а также супертоксичных (таких, как фураны и диоксины) соединений. Повторная переработка пластмасс в определенной степени решает эту проблему, тем не менее это требует значительных трудовых и энергетических затрат, так как для этого необходимы следующие действия: отбор из бытового мусора пластиковой тары и упаковки, распределение собранных отходов согласно типу пластиков, мойка, сушка, измельчение и только лишь после этого переработка в новое полимерное изделие [29].

Необходимость выполнения мероприятий с целью рециклизации пластиковых отходов, в особенности из тары и упаковки, в ряде стран закреплена законодательно. В странах ЕС законодательные инициативы и акты обязывают производителей пластиковой упаковки пользоваться при этом до 15% в качестве сырья вторичные пластики [61]. Так, для Германии эта квота составляет 50% и обязана вырасти вплоть до 60%. Связано это с тем, что захоронение и мусоросжигание никак не решают проблемы рецикла многомиллионных искусственных отходов, и их аккумуляция в биосфере угрожает всемирной экологической катастрофой. Переход на новые типы материалов, которые разрушаются в природной среде естественным путем вплоть до безопасных продуктов, становится существенной проблемой [63].

Эту проблему пытаются решать ученые и практики во всем мире. Есть несколько основных путей решения этой проблемы. Одна из них вторичное использование использованных пластиков. Но их использование в нашей стране составляет менее 10%. Второй путь - создание биоразлагаемых полимерных композиций, состоящих из не разлагаемых синтетических полимеров и природных добавок, преимущественно из растительных отходов

различных отраслей промышленности (сельскохозяйственной, деревообрабатывающей, пищевой и др.). В этом случае решается проблема полимерного мусора. Кроме этого, происходит частичная замена синтетического полимера, получаемого из не возобновляемого сырья – нефти и газа, на возобновляемое растительное. Утилизация растительных отходов также усиливает экологическую целесообразность таких работ. Немаловажным фактором является удешевление конечных изделий. В некоторых случаях замена полимера на растительные материалы может достигать 70-90%. Причем последние дешевле на один - два порядка полимеров [19].

1.2 Анализ проблемы получения биоразлагаемых полимеров из отходов

На сегодняшний день более перспективным направлением в утилизации использованных полимерных изделий является создание биоразлагаемых полимеров. Основными преимуществами производства которых являются:

- возможность обработки, как и обычных полимеров, на стандартном оборудовании;
- низкий барьер пропускания кислорода, водяного пара;
- устойчивость к разложению в обычных условиях;
- стремительная и абсолютная разлагаемость при специально созданных или естественных условиях;
- независимость от нефтехимического сырья [7].

Полимерные материалы имеют возможность разлагаться под действием бактерий и грибов в зависимости от химических и физических свойств. Биологическое разложение для различного вида полимеров протекает в два этапа:

- 1) под действием химических, биохимических и иных агентов происходит разрушение кристаллической макромолекулярной структуры, которое в некоторых случаях совершается вплоть до образования мономеров;
- 2) совершается усвоение остатков макромолекул биологическими организмами (бактерии, грибы и т. д.), которые разрушают вещество вплоть до воды, углекислого газа, метана (при анаэробном брожении).

Немалую значимость в способности к биоразложению играют размеры макромолекул. Полимеры с высокой молекулярной массой устойчивы к влиянию на организм. Для того чтобы ускорить разрушение такого материала, необходимо добиваться снижения массы и размеров молекул с помощью термического фотоокисления, механической деградации и т. д. Молекулы с невысоким молекулярным весом усваиваются легче. Кроме того наиболее скорому биоразложению подвергаются полимеры, которые содержат заместители, связи, просто поддающиеся гидролизу. Скорость разложения зависит и от кристаллической структуры полимера. Устойчивость обычных полимеров к биоразложению конкретно связано с прочностью кристаллической структуры и большими размерами макромолекул [5]. Аморфные материалы более доступны для проникновения ферментов и воды, которая вызывает набухание. В наибольшей мере разложению подвергаются полимеры, полученные из естественного сырья. При разложении смешанных материалов разложение начинается с натурального компонента, который разлагается полностью и тем самым разрушает всю структуру [59].

Природные биополимеры растительного происхождения имеют ряд значимых свойств, благодаря которым они могут быть востребованы химической, фармацевтической, пищевой и многих других отраслях промышленности [9].

Производство полимеров на основе растительного сырья – это путь накопления энергии. Биоразлагаемые полимеры из природного сырья упрощают проблему захоронения, компостирования пластмассовых отходов,

в частности тарных материалов, которые имеют короткий жизненный цикл и составляющих значительную часть твердых бытовых отходов. Развитие подобных технологий способствует развитию агропромышленного комплекса. Все это, так же служит основанием для бурного роста интереса в мире к биополимерам [12].

1.3 Сравнительный анализ методов и способов получения полимерных материалов

Биополимеры могут производиться по различным технологиям: как из сырья на основе животного или растительного материала (восстанавливаемые ресурсы), так и на основе нефтехимических продуктов. Некоторые биополимеры растительного происхождения уже появились на рынке [48].

В настоящее время существует несколько направлений получения полимерных материалов.

Полимеры получают в результате реакций полимеризации и поликонденсации. Получение полимеров реакцией полимеризации и поликонденсации - главные пути синтеза ВМС в настоящее время [1].

Метод полимеризации. Полимеризация — это реакция образования полимеров путем последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) [60]. При полимеризации не образуются побочные продукты и соответственно элементный состав макромолекул не отличается от состава молекул мономеров. В качестве мономеров применяются соединения с кратными связями: либо соединения с циклическими группировками, способными раскрываться.

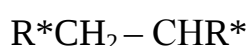
В процессе полимеризации происходит разрыв кратных связей или раскрытие циклов у мономеров и возникновение химических связей между группами с образованием макромолекул.

Различают гомополимеризацию (один вид мономера) и сополимеризацию (два и более видов мономеров) в зависимости от числа видов участвующих мономеров.

Равно как каждая химическая реакция, полимеризация наступает с разрыва одних химических связей и зарождением других. Разрыв двойных связей приводит к сокращению энергии системы и представляется самопроизвольным экзотермическим процессом ($\Delta G < 0$, $\Delta H < 0$). Тем не менее без внешних воздействий (инициаторов, катализаторов и т.д.) полимеризация происходит как правило медленно. Полимеризация представляется цепной реакцией и проходит в три основные стадии: 1) инициирование, 2) увеличение цепи, 3) разрыв цепи. В зависимости от характера активных частиц различают радикальную или ионную полимеризации.

При радикальной полимеризации процесс происходит согласно гомолитическому механизму и иницируется свободными радикалами.

1) Процесс инициирования – создание активных центров (в данном случае, радикалов либо макрорадикалов) совершается в следствии теплового (влияние высоких температур порядка 700–1000°C), фотохимического (излучение света ($h\nu$)), радиационного (действие α , β , γ и R-излучения), химического (введение инициаторов: пероксидов, азотосоединений (имеющих функциональную группу – $N = N-$) и других соединений с ослабленными связями) или других видов взаимодействий. В период инициирования совершается формирование свободного радикала (R^*), который легко и просто взаимодействует с разными непредельными соединениями (мономерами):



2) Реакция увеличения цепи состоит в неоднократном присоединении молекул мономера к усложняющемуся каждый раз радикалу с сохранением беспрепятственного электрона в крайнем звене возрастающей

макромолекулы. Иными словами, растущая макромолекулярная цепь должна оставаться в период ее увеличения независимым макрорадикалом. В результате подобных последовательных реакций присоединения двойная связь мономера преобразуется в простую, что же сопутствуется выделением энергии за счет разницы энергий s- и p-связей.

3) Разрыв цепи связан с исчезновением свободного электрона у конечного звена макромолекулы. Чаще всего это совершается в результате соединения между собой двух радикалов (т.е. реакция рекомбинации), что приводит к зарождению цепи, которая никак не способна к дальнейшему росту. Таким образом, происходит взаимодействие радикалов с образованием валентно насыщенных молекул. Тем не менее свободные радикалы (макрорадикалы), являясь исключительно реакционноспособными частицами, взаимодействуют не только с мономерами, но и с растворителем, различными примесями и с возникшими макромолекулами. При этом не поделённый электрон (активный центр) может перейти на любую другую молекулу. Подобные реакции называются реакциями передачи цепи.

В следствии рост цепи прекращается, а молекула-передатчик, в этом случае молекула мономера, инициирует новую реакционную цепь. В случае если передатчиком служит полимер, то может произойти разветвление цепи. Разрыв цепи может также произойти при образовании малоактивных радикалов, которые никак не способны инициировать реакцию. Такие вещества называют ингибиторами.

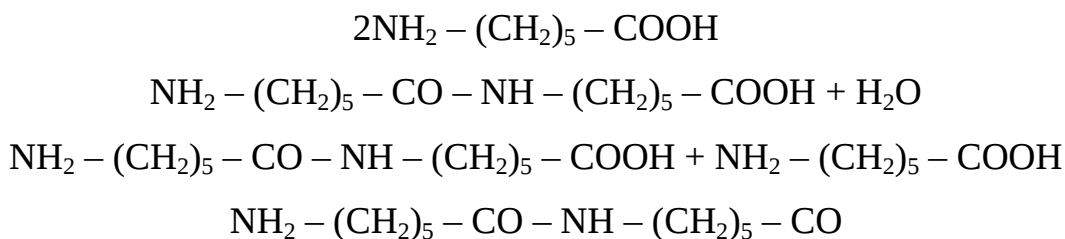
Таким образом, регулирование длины и, соответственно, молекулярной массы макромолекул допускается с помощью инициаторов, ингибиторов и прочих веществ. Тем не менее, передача и разрыв цепи могут осуществляться на различных этапах роста цепи, поэтому макромолекулы имеют разную молекулярную массу, т.е. они полидисперсны. Полидисперсность является отличительной чертой полимеров [15].

Ионная полимеризация происходит согласно гетеролитическому механизму и инициируется ионами (анионами или катионами). Собственно

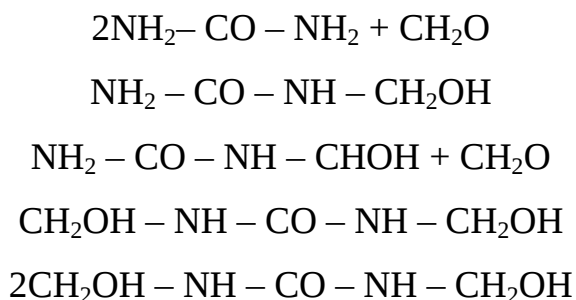
они и играют в этом случае роль активных центров. Поэтому, различают анионную и катионную полимеризацию. Инициаторами катионной полимеризации служат электроноакцепторные соединения, в том числе протонные кислоты, к примеру H_2SO_4 и HCl , неорганические – апротонные кислоты (SnCl_4 , TiCl_4 , AlCl_3 и др.), металлоорганические соединения $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и др. В качестве инициаторов анионной полимеризации применяются электронодонорные вещества и соединения, в том числе щелочные и щелочноземельные металлы, алкоголяты щелочных металлов и др. Зачастую в то же время применяются несколько инициаторов полимеризации.

Методом полимеризации получают 3/4 всего объема выпускаемых полимеров.

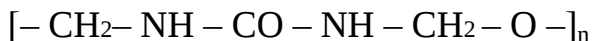
Метод поликонденсации. Это реакции синтеза полимера из соединений, имеющих две или более функциональные группы, сопровождающиеся образованием низкомолекулярных продуктов (H_2O , NH_3 , HCl , CH_2O и др.) [60]. Поликонденсация бифункциональных соединений получила название линейной, например:



Конечным продуктом является поли-ε-капроамид $[-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-]_n$. Поликонденсация соединений с тремя или более функциональными группами называется трехмерной. Примером трехмерной поликонденсации служит взаимодействие мочевины и формальдегида:



На первоначальном этапе синтезируется олигомер линейной структуры, а на втором этапе при нагревании в кислой среде совершается последующая поликонденсация олигомера с выделением CH_2O и зарождением сетчатой структуры:



Такого рода полимер невозможно превратить в исходное состояние, он не обладает термопластичными свойствами и называется термореактивным полимером.

Так как в ходе поликонденсации наравне с высокомолекулярными возникают низкомолекулярные продукты, то элементные составы полимеров и исходных веществ не совпадают. В данном отличие поликонденсации от полимеризации. Поликонденсация проходит согласно ступенчатому механизму, при этом промежуточные продукты являются стабильными, т.е. поликонденсация может остановиться на любой стадии. Возникающие низкомолекулярные продукты реакции (H_2O , NH_3 , HCl , CH_2O и др.) могут взаимодействовать с промежуточными продуктами поликонденсации, вызывая их разделение (гидролиз, аминолит, ацидлит и др.). Поэтому низкомолекулярные продукты приходится удалять из реакционной среды.

Монофункциональные соединения, находящиеся в реакционной среде, взаимодействуют с промежуточными продуктами, образуя нереакционноспособные соединения. Это приводит к разрыву цепи, следовательно исходные мономеры должны быть очищены от монофункциональных соединений. Монофункциональные соединения могут формироваться в ходе процессе термической или окислительной деструкции промежуточных соединений. Это приводит к остановке реакции поликонденсации и уменьшению молекулярной массы полимера.

Методом поликонденсации получают примерно четвертую часть выпускаемых полимеров, например поли- ϵ -капроамид, полигексаметиленадипинамид (нейлон), полиуретаны, смолы (фенолоформальдегидные, мочевиноформальдегидные) и др.

Следовательно, полимеры получают методами полимеризации и поликонденсации. Полимеризация протекает по цепному механизму. При поликонденсации образуются как полимеры, так и низкомолекулярные продукты [30].

1.4 Патентный поиск технологий получения биополимеров из целлюлозосодержащих отходов

Для определения технического уровня разрабатываемой темы был проведен патентный поиск по материалам по Интернету.

Объектом исследования является технология получения биоразлагаемых полимеров из целлюлозосодержащих отходов.

Исследуемая тема индексируется согласно международной патентной классификации (МПК) по следующим классам:

C08G 63/183, C08G 63/16, C08L 67/02, B01J 20/22, B01J 20/26, C02F 3/32, C02F 1/28, C10G 3/00, C07C 1/00, C12P 19/04, A23K 1/00, A23K 1/14, C10B 53/02, C10B 49/02, C10L 5/40, C08B 15/08, C08L 89/04, C12P 19/14, C12P 13/08, C12P 13/12, C12P 13/14, C08L 23/06, C08L 3/02, C08L 101/16, C08K 5/053, C08L 23/06, C08L 3/04, C08K 5/09, C08L 101/16, C08L 23/02, C08L 23/04, C08L 23/10, C08L 25/06, C08L 27/06, C08L 101/1, C08J 3/22, C08L 3/20, B65D 65/40, B32B 27/10, C09D 5/14, B82B 1/00, C09D 201/00, C09C 3/06, C09C 3/08, C08J 3/02, C08J 3/075, C08J 3/09.

Сбор и анализ технических решений проводится с целью нахождения наиболее эффективных экономических способов получения биоразлагаемых полимеров.

Поиск патентной информации проводился в патентных базах данных Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам Российской Федерации (Роспатент, www.fips.ru).

Анализ патентного поиска представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Анализ патентного поиска

Номер документа	Название документа	Авторы	Характеристика
1	2	3	4
№2415879	Биоразлагаемые алифатическо-ароматические полиэфиры	БАСТИОЛИ Катя (IT), МИЛИЦИЯ Тициана (IT), ФЛОРИДИ Джованни (IT), СКАФФИДИ ЛАЛЛАРО Андреа (IT), ЧЕЛЛА Джан Доменико (IT), ТОЗИН Маурицио (IT)	Изобретение относится к биоразлагаемым алифатически-ароматическим сложным полиэфирам, которые используют для получения пленок, формованных изделий, волокон, пены и т.п. Сополиэфир содержит кислотный компонент (А) и по меньшей мере один диольный компонент (Б). Кислотный компонент состоит из: 1) от 50 до 60 мол.% ароматической полифункциональной кислоты и 2) от 40 до 50 мол.% алифатической кислоты, причем 90 мол.% которой составляет длинноцепочечная дикарбоновая кислота (ДЦДК) натурального происхождения, выбранная из азелаиновой кислоты, себаценовой кислоты, брассиловой кислоты или их смесей. Изобретение позволяет получать биоразлагаемый полиэфир с биоразлагаемостью через 90 дней, превышающей 70%, плотностью, равной или меньшей чем 1,2 г/см ³ , среднечисленной молекулярной массой М _n от 40000 до 140000; характеристической вязкостью в диапазоне от 0,8 до 1,5. Недостатки изобретения: 1) Необходимость увеличения процентного содержания ароматической кислоты в цепи, обеспечивающей возрастание температуры плавления сложного полиэфира и сохранение важных механических свойств. Также необходимость повышения скорости кристаллизации сложного полиэфира, за счет чего улучшилась бы его промышленная технологичность. 2) Мономеры из которых состоят биоразлагаемые алифатически-ароматические сложные полиэфиры, получают из невозобновляемых источников, за счет чего наносится значительный вред окружающей среде, несмотря на биоразлагаемость этих полимеров [31].
№2528863	Биоразлагаемый композиционный сорбент нефти и нефтепродуктов	Дедов Алексей Георгиевич (RU), Иванова Екатерина Александровна (RU), Белоусова Елена Евгеньевна (RU),	Изобретение относится к области биотехнологии. Предложен биоразлагаемый композиционный сорбент нефти и нефтепродуктов. Сорбент содержит термопластичный полимер с волокнообразующими свойствами, полученный методом аэродинамического формования, и нестерильные растения рода Сфагнум (Sphagnum), инкорпорированные в термопластичный полимер в процессе его аэродинамического формования в количестве 10-50%

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
		Кашеева Полина Борисовна (RU), Карпова Елена Юрьевна (RU), Идиатулов Рафет Кутузович (RU), Кирпичников Михаил Петрович (RU), Лобакова Елена Сергеевна (RU), Васильева Светлана Геннадьевна (RU), Соловченко Алексей Евгеньевич (RU)	от массы термопластичного полимера. При этом материал, сформованный из термопластичного полимера, имеет объемную плотность 50-220 кг/м³, диаметр волокон 4-41 мкм. Полимер выбран из группы, включающей полипропилен или его сополимер с этиленом, сополимер акрилонитрила с метилакрилатом. Преимуществом изобретения является повышение эффективности сорбента, емкостных характеристик по нефти и нефтепродуктам, плавучести, удерживающих способностей [32].
№2456330	Способ получения разветвленных углеводородов	КОЙВУСАЛМИ Эйя (FI), ПИИЛОЛА Рами (FI), ААЛЬТО Пекка (FI)	Изобретение относится к способу получения насыщенных C5-C20 углеводородов, при этом способ включает стадии, где исходное сырье, выбираемое из исходного материала биологического происхождения, подвергают воздействию стадии конденсации, выбираемой из котонизации, альдольной конденсации и спиртовой конденсации, а после этого подвергают воздействию стадии объединенных гидродефункционализации и изомеризации, причем в способе образовавшийся продукт подают в установку перегонки и/или разделения, где производят разделение компонентов продуктов, а именно бензина, керосина и дизельного топлива, кипящих при различных температурных диапазонах. Технический результат - получение насыщенных дизельных топлив, керосинов, бензинов при использовании материалов биологического происхождения [33].

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
№2475540	Способ подготовки лигноцеллюлозного сырья для получения сахаров и установка для его осуществления	Евстафьев Сергей Николаевич (RU), Фомина Елена Сергеевна (RU), Привалова Елена Андреевна (RU)	Изобретение относится к области переработки лигноцеллюлозного сырья, в частности отходов сельского хозяйства, для последующего получения из них сахаров, используемых, например, в производстве спиртов. Согласно способу сначала осуществляют грубое измельчение лигноцеллюлозного сырья, затем экстракцию диоксидом углерода в сверхкритических условиях, после чего проводят тонкий размол полученного продукта. Установка включает аппарат для грубого размола лигноцеллюлозного сырья, экстрактор и аппарат для тонкого размола, установленные последовательно. Изобретение позволяет упростить способ подготовки лигноцеллюлозного сырья, повысить выход из него сахаров на стадии ферментализации и улучшить экологические условия производства. Недостатки изобретения: Необходимость их отделения от экстрагируемого лигноцеллюлозного сырья, очистки и утилизации, а также необходимость чрезвычайно тонкого последующего измельчения лигноцеллюлозного сырья до размеров частиц 1-5 мкм [34].
№2560426	Переработка биомассы	МЕДОФФ Маршалл (US)	Изобретения относятся к области биохимии. В соответствии с первым вариантом способа из биомассы, содержащей полисахариды в форме целлюлозы, гемицеллюлозы или крахмала, путем механической переработки, облучения пучком электронов и конвертирования облученной биомассы получают корм для животных. Согласно второму варианту способа последний дополнительно предусматривает комбинирование облученной биомассы с ферментом. Биомассу выбирают из группы, состоящей из бумаги, бумажной продукции, бумажных отходов, силоса, трав, рисовой шелухи, жмыха, хлопка, джута, пеньки, льна, бамбука, сизаля, абаки, соломы, сердцевин кукурузных початков, кукурузной соломы, проса, люцерны, сена, кокосовых волокон, морской травы, водорослей и их смесей. При этом биомасса имеет объемную плотность менее чем приблизительно 0,5 г/см³. Изобретения

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
			позволяют повысить доступность питательных веществ, содержащихся в биомассе, и повысить калорийность получаемого с использованием биомассы корма для животных [35].
№2518120	Способ термической обработки биомассы с использованием котельной установки	РАЙКО Маркку (FI)	Изобретение относится к термической обработке биомассы. Изобретение касается способа, включающего стадии подачи биомассы в реактор, в котором биомассу нагревают до температуры от 180 до 350°C при условиях с низкой концентрацией кислорода, с получением компонентов, инертных по отношению к процессам биологического разложения, с образованием газообразных продуктов реакции и термически обработанной биомассы, газообразные продукты реакции подают в процесс сжигания, а горячие дымовые газы из процесса сжигания подают в реактор для осуществления термической обработки. Процесс сжигания выполняют в отопительном котле, в котором сжигают также дополнительное топливо в таких количествах, что не более 20%, предпочтительно не более 10% энергетического эквивалента топлива, получают из газообразных продуктов реакции, образованных в реакторе, тепловую обработку биомассы выполняют в реакторе непрерывного действия, и поток дымового газа течет, по меньшей мере частично, в том же направлении, что и биомасса в реакторе. Технический результат - улучшение топливных характеристик биомассы [36].
№2509778	Метод и аппарат предварительной обработки лигноцеллюлозы с применением сверхрастворителя целлюлозы и легколетучих растворителей	ЧЖАН И.-Х. Персивал (US)	Изобретение относится к переработке лигноцеллюлозной биомассы, в частности ее фракционированию с получением целлюлозы и гемицеллюлозы в аморфной форме с последующим их превращением в высококонцентрированные смеси пяти и шести углеродных сахаров, а также к системе устройств для фракционирования биомассы. Лигноцеллюлозу вываривают с полифосфорной кислотой при 40-120°C в течение 30-240 мин. Осаждают целлюлозу и гемицеллюлозу, растворяя лигнин растворителем. Отделяют растворенный лигнин от осажденной целлюлозы и гемицеллюлозы. Удаляют растворитель из смеси целлюлозы и

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
			гемицеллюлозы при воздействии пара при 60-120°C, вакуума или их смеси. В качестве растворителя используют метанол, этанол, 1-пропанол, 2-пропанол, ацетон, пропаналь, 1-бутанол, 2-бутанол, бутаналь, бутанон (метилэтилкетон), t-бутанол и воду. Умеренные условия обработки и низкие соотношения растворителя и твердой фазы обеспечивают относительно низкие капиталовложения и расходы на обработку [37].
№2509093	Способ получения биополимеров из гидролизатов кератинсодержащего сырья и биополимеры, полученные этим способом	Логинов Дмитрий Сергеевич (RU), Филимонов Иван Сергеевич (RU), Пономарева Ольга Александровна (RU), Трушкин Никита Андреевич (RU)	Изобретение относится к области биохимии и может быть использовано для получения биополимеров из гидролизатов кератинсодержащего сырья. Сущность изобретения состоит в том, что биополимеры получают путем радикальной полимеризации с использованием лакказы в качестве катализатора и глутарового альдегида в качестве сшивающего агента. Техническим результатом является разработка нового способа получения биополимеров из белковых гидролизатов кератинсодержащего сырья [38].
№2451081	Ферментативное получение органических соединений	БОЙ Маттиас (DE), ФРАЙЕР Штефан (DE)	Измельчают крахмалсодержащее сырье (зерновые) с получением измельченного продукта, включающего твердые, не содержащие крахмала компоненты в количестве не менее 20 мас.%. Готовят суспензию продукта помола в жидкости на основе воды, чтобы получить в результате пульпу муки с содержанием сухой массы от по меньшей мере 45 мас.%. Нагревают ее в сопловом котле путем подачи водяного пара до температуры, превышающей температуру клейстеризации крахмала. Проводят гидролиз пульпы муки посредством разжижения и последующего осахаривания в присутствии фермента α -амилазы в количестве от 0,002 до 3,0 мас.% от общего количества используемого крахмалсодержащего сырья с получением водной среды М. Добавляют водную среду М к ферментационной среде, в которой культивируют микроорганизм, способный к сверхсинтезу органического соединения с получением ферментационного бульона. Способ позволяет получить органическое соединение - твердый или

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
			частично твердый нелетучий продукт микробного метаболизма, например монокарбоновые, ди- и трикарбоновые кислоты с 3-10 атомами углерода, несущие при необходимости гидроксильные группы, протеиногенные и непротеиногенные аминокислоты, витамины и биополимеры [39].
№2570905	Способ получения биodeградируемой термопластичной композиции	Дышлюк Любовь Сергеевна (RU), Белова Дарья Дмитриевна (RU), Бабич Ольга Олеговна (RU), Просеков Александр Юрьевич (RU), Карчин Константин Валерьевич (RU), Асякина Людмила Константиновна (RU)	Изобретение относится к производству биоразлагаемых композиций, предназначенных для создания пленок и различных тароупаковочных изделий, способных к биodeградации под воздействием природных факторов. При производстве композиции смешивают полиэтилен, крахмал и технологические добавки, в качестве которых используют гидроксипропилметилцеллюлозу и глицерин. Сочетание компонентов в определенном соотношении обеспечивает высокую биоразлагаемость композиции, обладающую высокими деформационно-прочностными характеристиками и термостабилизационными свойствами, высокой водостойкостью и пониженной миграцией пластификатора из изделия в процессе эксплуатации [40].
№2445326	Способ получения биоразлагаемых композиций, включающих производные крахмала на основе простых и сложных эфиров полисахаридов	Бражников Андрей Никонорович (RU), Баймурзаев Александр Сергеевич (RU), Студеникина Любовь Николаевна (RU), Богатырев Василий Юрьевич (RU), Корчагин Владимир Иванович (RU), Протасов Артем Викторович (RU),	Изобретение относится к химической и пищевой промышленности, в частности к получению биоразлагаемых пластмасс, и может быть использовано для изготовления формованных или пленочных изделий различного назначения, в том числе пищевого. Способ получения биоразлагаемых композиций включает обработку гранул гидрофобного полимера аппретирующей добавкой - олеиновой кислотой, которую добавляют дозированно и введение в гидрофобный полимер наполнителя, в качестве которого используют модифицированный крахмал THERMTEX, в молекулу которого входят одновременно фрагменты простых эфиров и сложноэфирные группы на основе фосфорной кислоты различной степени замещенности. Смесь тщательно перемешивают и экструдировать при температуре 190-200°C. Также изобретение относится к способу получения биоразлагаемых композиций, включающему смешение порошкообразного

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
		Калмыков Виктор Васильевич (RU)	гидрофобного полимера с наполнителем, в качестве которого используют модифицированный крахмал THERMTEX, в молекулу которого входят одновременно фрагменты простых эфиров и сложноэфирные группы на основе фосфорной кислоты различной степени замещенности. Смесь тщательно перемешивают и экструдировать при температуре 190-200°C. Технический результат - улучшение реологических свойств биоразлагаемых полимеров, термостабилизационных свойств получаемого продукта, обеспечение хорошей биоразлагаемости полимера, получение изделия с декоративной глянцевой поверхностью [41].
№2480495	Новая биоразлагаемая полимерная композиция, пригодная для получения биоразлагаемого пластика, и способ получения указанной композиции	СУМАНМ Суприти (IN)	Изобретение относится к биоразлагаемой полимерной композиции, пригодной для получения биоразлагаемых пластических продуктов, таких как хозяйственные сумки, одноразовые мусорные мешки, одноразовые принадлежности для больниц, пластмассы для высокотемпературного формования и т.д. Полимерная композиция включает смесь: (i) полимера, выбранного из полиэтилена, полипропилена, полистирола, поливинилхлорида или их смеси; (ii) целлюлозы; (iii) нитрата аммония; (iv) питательных компонентов, выбранных из сине-зеленых водорослей и/или дрожжей, и (v) воды. Эта композиция может быть смешана с чистым базовым полимером для получения маточной полимерной смеси. Маточная смесь композиции может быть смешана с чистым базовым полимером, который пригоден для получения продуктов, которые являются биоразлагаемыми. Описаны также способ получения биоразлагаемой полимерной композиции, способ получения маточной смеси биоразлагаемой полимерной композиции. Технический результат - биоразложение композиции в течение от 6 до 36 месяцев, экологическая безопасность. Изготовление биоразлагаемой композиции не требует специального оборудования [42].

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
№2211177	Слоистые упаковочные материалы и полученные из них упаковочные контейнеры	БЕНГТССОН Йорген (SE), БЕРЛИН Микаэль (SE), ЛЕТ Иб (SE), БЕНТМАР Матс (SE)	Изобретение относится к области получения слоистых упаковочных материалов и обеспечивает хорошую непроницаемость упаковок для кислорода. При получении слоистого упаковочного материала формируют внутренний слой из бумаги или картона и барьерный слой, нанесенный на одну сторону внутреннего слоя. Барьерный слой формируют посредством нанесения пленки на, по меньшей мере, одну сторону несущего слоя и высушивают при нагревании для выведения воды. После этого несущий слой с нанесенным высушенным барьерным слоем комбинируют и постоянно соединяют с одной стороной внутреннего слоя [43].
№2348666	Способ получения нанокompозитных полимерных материалов с биологической активностью и нанокompозитные полимерные материалы, полученные этим способом	Елинсон Вера Матвеевна (RU), Юровская Марина Абрамовна (RU), Лямин Андрей Николаевич (RU), Овчинникова Наталья Сергеевна (RU)	Изобретение относится к способу получения нанокompозитных полимерных материалов с биологической активностью. Описывается способ получения нанокompозитных биологически активных полимерных материалов, включающий формирование наноструктурированной поверхности (НСП) на подложке из биосовместимого полимерного материала посредством обработки поверхности подложки потоками ионов химически активных и инертных газов с последующим модифицированием сформированной НСП путем нанесения на нее пленки из углеродсодержащего материала, при этом параметры рельефа НСП регулируют с возможностью получения свойств НСП, определяющих заданную биологическую активность материала. Предложенный способ позволяет создавать новые классы материалов, обладающих широким спектром биологической активности, и использования их в качестве лекарственных средств внутренней адресной доставки [44].
№2554629	Способ получения композита на основе микрокристаллической целлюлозы для производства	Левин Марк Николаевич (RU), Белозерских Мария Ильинична (RU), Левина Анна Марковна (RU)	Изобретение относится к способу получения композитов на основе микрокристаллической целлюлозы, полученной негидролизным методом, для производства биоразлагаемых пленочных материалов с антиоксидантными свойствами. Способ включает приготовление смеси гидрогеля микрокристаллической целлюлозы, поливинилового спирта, этилового спирта, глицерина и кверцетина с соблюдением

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
	биоразлагаемых пленочных материалов с высокими антиоксидантными свойствами		последовательности внесения компонентов в композитную массу и поэтапной гомогенизацией. Получаемый композит может быть использован в качестве базовой основы для производства материалов с различными свойствами путем добавления различных добавок или подвергнут дополнительной стадии сушки с получением пленки, обладающей целостной структурой, способностью к поглощению влаги, к замораживанию до температуры -18°C без потери свойств, не уступающую по прочности полиэтиленовым пленкам, с отсутствием самопроизвольной деформации, способную к биодegradации в естественных условиях среды, обладающую высокими антиоксидантными свойствами. Полученный продукт экологически безопасен и имеет практическое применение в области защиты пищевых продуктов от порчи и повышения сроков хранения пищевой продукции, содержащей различные виды жиров [45].

Патентный анализ способов и технологий получения биоразлагаемых полимеров показал, что среди способов получения биополимеров существуют разные способы модификации целлюлозосодержащих материалов.

В зависимости от задач исследований одни авторы получали из целлюлозосодержащих полимерных отходов сорбенты с улучшенными нефтепоглощающими свойствами [32], модифицируя растения рода Сфагнум (*Sphagnum*) с термопластичным полимером в результате аэродинамического формования.

Другие авторы исследовали возможность получения из целлюлозосодержащих материалов дизельных топлив, керосинов и бензинов [33].

Существуют также патенты [34] по использованию лигноцеллюлозного сырья для получения из него сахаров и усовершенствование на стадии ферментализации на основе тонкого размола лигноцеллюлозы.

Другие изобретения рассматривают из целлюлозосодержащих отходов кормовые добавки в результате комбинирования облученной пучком электронов биомассы с ферментами [35].

Кроме того, используют целлюлозосодержащие отходы для получения тепла в котельной установке в результате сжигания при температуре 150-180°C. Технические результаты такого исследования улучшение топливных характеристик биомассы [36].

В области получения новых полимеров из целлюлозосодержащих отходов также существуют различные подходы и новые изобретения.

Авторами патента [38] разработан новый способ получения биоразлагаемых полимеров из белковых гидролизатов кератинсодержащего сырья. Недостатками этого способа являются энергоемкость и использование труднодоступных дополнительных реагентов.

В другом способе биополимеры получают на основе ферментации различных составляющих растительных и белковых компонентов при

помощи культивировании микроорганизмов, способных к сверхсинтезу органического соединения. В результате получают твердые продукты микробного метаболизма. Недостатками этого способа являются сложное оборудование, необходимость использования в качестве компонентов зерновые продукты и необходимость организации ферментационного процесса.

В результате анализа различных способов использования целлюлозосодержащих отходов для получения новых продуктов был выявлен перспективный метод, отличающийся экономичностью, доступностью и экологической значимостью – это способ получения биоразлагаемых полимеров [40].

В известном изобретении [41] авторы получили новый биоразлагаемый материал на основе сочетания компонентов полиэтилена, крахмала и технических добавок. Сочетание компонентов в определенном соотношении обеспечили высокую биоразлагаемость композиций. Кроме того композиции обладали высокими деформационно-прочностными характеристиками и термостабилизационными свойствами и высокой водостойкостью.

В других работах [42,46] было отмечено, что при добавлении целлюлозосодержащих компонентов в композиции синтетических полимеров повышаются биодеструкционные свойства получаемой модификации полимера.

Существуют также исследования по усовершенствованию методики создания прочных биоразлагаемых полимерных композитов [43].

Имеются даже изобретения получения наноструктурированных материалов с улучшенной способностью к биоразложению [44].

Особое внимание мы обратили на работы, в которых были получены результаты показывающие, что при добавлении к синтетическим полимерам природных полимеров (в том числе целлюлозосодержащих) повышается их способность к биоразложению [45].

В продолжении этих исследований, мы решили выяснить возможность получения биоразлагаемых полимерных композитов на основе целлюлозосодержащих и синтетических полимерных отходов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

2.1 Проведение экспериментальных исследований различных видов растительных отходов как источников получения биополимеров с заданными свойствами

В настоящее время интенсивно ведутся работы по созданию биоразлагаемых, компостируемых полимеров на базе естественных материалов, никак не приносящих вред окружающей среде и здоровью человека [8]. Весьма эффективный и распространенный способ придания биологической разрушаемости полимерам является введение в полимерную композицию различных наполнителей, в частности крахмала, и других ингредиентов [28].

На данный момент существует несколько основных направлений в исследовании биоразлагаемых полимерных материалов:

- создание новых видов полимеров (равно как синтетических, так и природных);
- разработка пластических масс на основе природных полимеров;
- придание промышленным полимерным материалам способности к биоразложению посредством их модификации либо введения различных наполнителей [56].

На кафедре охраны окружающей среды ПНИПУ была проведена серия экспериментов по приданию биоразлагаемых свойств промышленным полимерным материалам, таким как полиэтилен посредством смешения с природными добавками, а именно с крахмалом [23].

Для эксперимента были использованы композиции из полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и низкого давления (ПЭНД) и крахмал.

1) промышленным полимерным материалам, таким как полиэтилен, можно придать биоразлагаемые свойства путем смешения с природными

полимерами и добавками (крахмал); эксперимент осуществлялся в муфельной печи МИМП-УЭ №00287 при температуре 130-200°C.

2) скорости биодеструкции полимерных материалов определяются не только условиями среды (температура и влажность), но и в главную очередь присутствием групп микроорганизмов, играющих основную роль в биоразложении, в частности микроскопических грибов; это можно объяснить более благоприятными условиями с целью увеличения и развития микроскопических грибов в почве, нежели в почвенной вытяжке.

3) на завершающей стадии эксперимента в следствии модификации полимерных образцов получены пористые материалы, характеризующиеся сорбционными свойствами; данное свойство позволяет использовать полимерные материалы в качестве сорбента, полимерной матрицы либо субстрата в различных природоохранных технологиях [2]. На рисунке 1 показана схема получения пористого материала с сорбционными свойствами.



Рисунок 1 – Схема получения пористого материала с сорбционными свойствами

В институте высокомолекулярных соединений РАН было проведено исследование посвященное получению и изучению гидрогелей, полученных путем регенерации из растворов порошковых целлюлоз в системе ДМАА/LiCl.

Для исследования были использованы образцы древесной лиственной лигноцеллюлозы и льняного волокна, полученного из коротковолокнистого льна-межеумка.

Гидрогель из раствора лиственной лигноцеллюлозы, был оптически бесцветным и прозрачным, гидрогель, полученный из раствора льняной лигноцеллюлозы, имел легкую опалесценцию и светло-бежевую окраску.

Водородные связи в целлюлозной цепи, разрушающиеся в процессе растворения, заново реконструировались в гидрогелях в виде новой сети водородных связей согласно механизму самоорганизации [10]. Во время лиофильного высушивания при удалении влаги происходил коллапс гидрогеля за счет сжатия Н-связей. Необходимыми признаками многофункциональных гидрогелей считаются равновесное содержание воды, удельная поверхность и величина равновесного набухания. Гидрогели имеют как высокие величины равновесного содержания воды, так и высокие величины удельной поверхности, при этом они значительно больше, чем для образцов порошковых целлюлоз, использованных для растворения [46]. Порошковые целлюлозы имеют развитую капиллярно-пористую текстуру меж волокнами и фибриллами, легкодоступную для растворов [50], однако структура гидрогелей является наиболее легкодоступной по отношению к воде и раствору красителя.

Таким образом, гидрогели из растворов порошковых лиственной и льняной целлюлоз в ДМАА/LiCl являются супернабухшими системами с высокими значениями удельной поверхности и равновесного содержания воды, что позволяет их отнести к так называемым биополимерам. Область их применения предопределяет широкий диапазон, а именно применяются в качестве мембран, ионообменных композиций, сорбентов для аналитических и препаративных целей, носителей лекарственных средств, ранозаживляющих покрытий и т.п. [20]. На рисунке 2 показана схема получения гидрогеля.

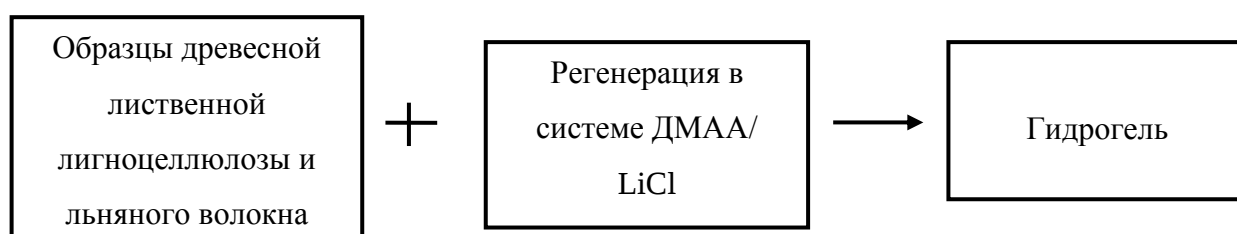


Рисунок 2 – Схема получения гидрогеля

В работе [52] показано, что из растворов целлюлозы в смеси вода/LiOH/мочевина с добавками наночастиц монтмориллонита получены

композиционные пленки с улучшенными физико-механическими характеристиками. Наночастицы монтмориллонита гидратцеллюлозной матрице находятся в интеркалированном состоянии, а сами пленки обладают пониженной газопроницаемостью в отношении кислорода, что показывает перспективность применения таких пленок в качестве упаковочного биodeградируемого материала для пищевых продуктов. В этой работе также изучены условия получения композиционных пленок из растворов целлюлозы в водно-щелочной системе вода/NaOH/мочевина/тиомочевина с добавками наночастиц монтмориллонита. Наночастицы монтмориллонита в воде и в смеси NaOH/мочевина/тиомочевина находятся в эксфолиированном состоянии. А введение монтмориллонита в раствор целлюлозы в водно-щелочных системах приводит к получению композитных пленок, в которых наночастицы монтмориллонита находятся в интеркалированном состоянии [62].

Известно, что введение минерального наполнителя в полимерную матрицу часто приводит к повышению термостойкости и термостабильности композитов [27]. Поэтому в настоящей работе с помощью метода ТГА изучена термостойкость композиционных пленок. Показано, что введение минерального наполнителя приводит к повышению значения остаточной массы при 800°C от 15 до 25-26%. Термостойкость композитов также возрастает с ростом содержания в них монтмориллонита.

С помощью метода Фурье ИК-спектроскопии изучены особенности взаимодействия макромолекул целлюлозы с поверхностью нанопластин ММТ. В Фурье ИК-спектрах наблюдается тенденция смещения полосы поглощения групп Si-O от 1040 до 990 см⁻¹ по мере увеличения концентрации ММТ в композиционных пленках. Такая закономерность может быть обусловлена как образованием водородных связей между группами Si-O и OH-группами целлюлозы, так и изменением диэлектрической проницаемости окружающей нанопластины среды [26]. На рисунке 3 показана схема получения композиционной пленки.

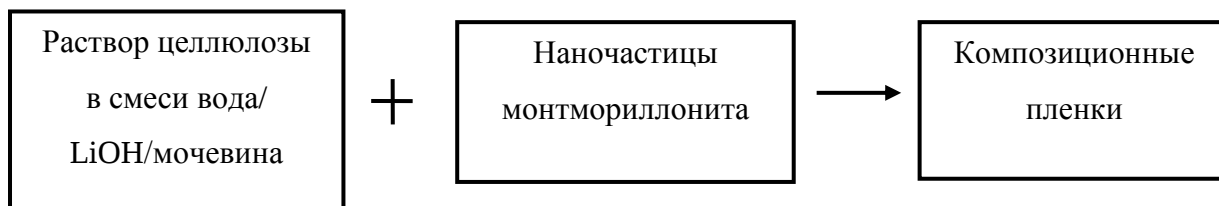


Рисунок 3 – Схема получения композиционной пленки

Производство биоразлагаемых полимерных материалов в перспективе позволит уменьшить объемы образования полимерных отходов и частично решить вопрос их утилизации [6].

2.2 Экспериментальное моделирование получения биоразлагаемых полимеров в лабораторных условиях

Теоретические и экспериментальные исследования выполнены в соответствии с поставленными задачами на кафедре «Рациональное природопользование и ресурсосбережение» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тольяттинский государственный университет»

Работа состояла из нескольких последовательных этапов. На первом этапе проводили анализ отечественных и зарубежных литературных данных по теме исследования, формулировали цель и задачи собственных исследований.

На втором этапе подбирали объекты исследования.

На третьем этапе экспериментальных исследований проводили подготовку целлюлозосодержащих материалов.

На четвертом этапе улучшили биodeградируемые свойства целлюлозосодержащих отходов.

Заключительный этап посвящен получению биоразлагаемых полимеров с улучшенными свойствами.

Общая схема проведения исследований показана на рисунке 4.



Рисунок 4 – Общая схема проведения исследований

2.2.1 Используемые материалы и реактивы

На разных этапах работы для исследования использовали следующие химические реактивы:

- серная кислота (ГОСТ 4204-77);
- изопропиловый спирт (ГОСТ 9805-84);
- глицерин (ГОСТ 6823-2000);
- гидроксид натрия (ГОСТ 4328-77).

2.2.2 Объекты исследования, оборудование

Объектами исследования на различных этапах являлись:

- щепа ольхи (№17472401.256394.001);
- щепа яблони (ЭКО-ЦЕПА);

- солома;
- синтетические полимерные отходы (ГОСТ 32521-2013);
- крахмал растворимый (ГОСТ 53876-2010).

В ходе исследований использовалось оборудование:

- колба плоскодонная Simax czechoclovakia;
- электропечь Irit home;
- фильтровальная бумага;
- сушильный шкаф SNOL 58/350 IP20 №03305;
- весы электронные аналитические AND EK-300i;
- муфельная печь ПМ-8.

2.2.3 Подготовка целлюлозосодержащих материалов

В данном разделе на основании литературных источников [4] была выявлена принципиальная возможность создания биоразлагаемых полимеров без предварительного разделения и выделения индивидуальных компонентов из целлюлозосодержащих отходов. Можно предварительно просто обработать.

На электронных аналитических весах взвешивается необходимое количество целлюлозосодержащих отходов. В 3 плоскодонные колбы вносилось 2 г исследуемых образцов и прибавлялось по 100 мл 1,5%-ного раствора H_2SO_4 .

В качестве исходного сырья используются щепа ольхи, яблони и солома в равном соотношении и реакционная среда раствор серной кислоты (15% H_2SO_4 , $T=20-30^{\circ}C$, время 2 часа). После окончания реакции проводится фильтрование реакционной смеси. Не растворившийся материал экстрагируется из твердого остатка изопропиловым спиртом, а затем отмывается от остаточных количеств кислоты водой до нейтральной реакции среды. После высушивается при температуре $70^{\circ}C$ до постоянной массы и определяется его выход.

2.2.4 Улучшение биodeградируемых свойств целлюлозосодержащих отходов

Повышение биodeградируемых свойств целлюлозосодержащих отходов достигается мягкой гидролитической обработкой. Это позволяет более чем 4-8 раз увеличить объемную емкость образцов, что будет влиять не только на сорбционные свойства, но и на способность к биodeградации с помощью микроорганизмов деструкции [11].

Гидролитическая обработка проводилась раствором 1,5% серной кислоты при температуре 20-30°C в течении 2 часов.

2.2.5 Получение биоразлагаемых полимеров с улучшенными свойствами

На данном этапе эксперимента были приготовлены природный материал целлюлозосодержащих отходов, композиции из синтетических полимерных отходов и крахмала. Крахмал плохо совместим с неполярным полимером. Для улучшения сродства природного и синтетического полимера, полисахарид пластифицировали глицерином и раствором гидроксида натрия [2]. В качестве контроля использовали композиции без добавления крахмала.

Смешивание компонентов осуществлялось в муфельной печи при температуре 130°C, а затем постепенно увеличивали температуру до 200°C. В результате были получены композиции целлюлозосодержащих отходов, синтетических полимерных отходов и крахмала.

Дальнейшее изучение биодеструкции полимерных композиций проводились по методике [3]. На рисунке 5 показана схема получения биоразлагаемых полимерных материалов с улучшенными свойствами.

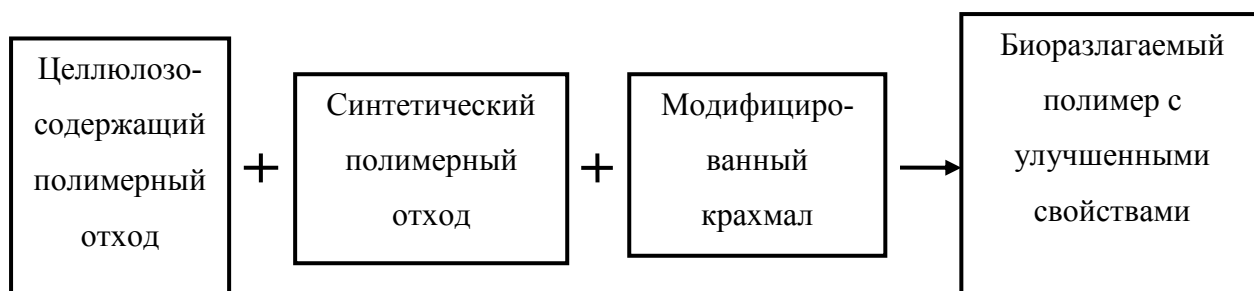


Рисунок 5 – Схема получения биоразлагаемых полимерных материалов с улучшенными свойствами

2.2.6 Результаты исследований

Программа экспериментальных исследований представлена в таблице 2.

Таблица 2 – Программа экспериментальных исследований

Этап исследования	Объект исследования	Планируемый результат	Применяемые методики
Улучшение биodeградируемых свойств целлюлозосодержащих отходов	Щепа ольхи и яблони. Солома	Устойчивая к разложению поверхность	Термическая обработка. Химическая активация
Биоразлагаемый полимер с улучшенными биodeградируемыми свойствами	Целлюлозосодержащие отходы. Синтетические полимерные отходы. Крахмал растворимый	Новые модификации биоразлагаемых полимеров	Модификация смесей природных и синтетических полимеров и обработка с использованием пластификатора

Объектом исследования являлись щепа ольхи марки №17472401.256394.001, щепа яблони марки ЭКО-ЦЕПА и обыкновенная солома.

На первом этапе исследования проводилась подготовка целлюлозосодержащих материалов. В 3 плоскодонные колбы вносилось 2 г исследуемых образцов и прибавлялось по 100 мл 1,5%-ного раствора H_2SO_4 .

При температуре 20-30°C в течении 2 часов проводилась гидролитическая обработка. После окончания реакции проводилось фильтрование реакционной смеси. Нерастворившиеся осадки промывались изопропиловым спиртом, а затем отмывались от остаточных количеств кислоты водой до нейтральной реакции среды. После высушивались в сушильном шкафу при температуре 70°C в течении 1 часа. Полученные осадки взвешивались на электрических аналитических весах и по формуле 1 определялся выход продукта каждого исследуемого образца.

$$\eta = \frac{m_{\text{практическая}}}{m_{\text{теоретическая}}} \times 100\%, \quad (1)$$

где η – массовая доля выхода продукта реакции, %;

$m_{\text{практическая}}$ – масса продукта, полученного практически, г;

$m_{\text{теоретическая}}$ – масса продукта, рассчитанная теоретически, г.

Результаты выхода продукта представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты выхода продукта

Масса теоретическая, г	Масса практическая, г	Выход продукта, %
2,00	1,92	96
2,00	1,94	97
2,00	1,91	95

Следующим этапом работы являлось улучшение биodeградируемых свойств целлюлозосодержащих отходов. Полученные в предыдущем этапе исследуемые образцы щепа ольхи и яблони, солома массой 0,25 г поочередно смешивались сначала с полимерными отходами высокого давления, затем с полимерными отходами низкого давления и совместно с полимерными отходами высокого и низкого давления в одинаковом количестве. После чего к данным образцам добавлялся пластифицированный крахмал в разном количестве. Пластификация крахмала проводилась 0,4 мл глицерина и 0,6 мл 0,2%-ного раствора NaOH. В качестве контрольного материала использовались полимерные композиции без добавления крахмала. Состав полученных полимерных композиций представлен в таблице 4.

Таблица 4 – Состав полученных полимерных композиций

Природный материал, г	Синтетический материал, г	Вариант опыта	Содержание крахмала, %	Крахмал, г	Глицерин, мл	NaOH, Мл
0,25	0,35	1	4	0,12	0,4	0,6
	0,35	2	8	0,25		
	0,35	3	12	0,38		
0,25	0,35	1	4	0,12	0,4	0,6
	0,35	2	8	0,25		
	0,35	3	12	0,38		
0,25	0,35	Контроль 1	-	-	-	-
	0,35	Контроль 2	-	-		
	0,35	Контроль 3	-	-		
0,25	0,35	Контроль 1	-	-	-	-
	0,35	Контроль 2	-	-		
	0,35	Контроль 3	-	-		

Термическая обработка смешанных компонентов осуществлялось в муфельной печи ПМ-8 при температуре 130-200°C в течении 15-25 минут. После истечения времени компоненты вынимались из печи и оставлялись охлаждаться на 5-10 минут. В результате были получены полимерные композиции на основе природного материала целлюлозосодержащих отходов, синтетического полимерного материала и крахмала. На рисунке 6(а-г) показаны полимерные композиции с крахмалом. Затем были приготовлены таким же образом смеси целлюлозосодержащих материалов и синтетических полимеров, но уже без добавления крахмала (рисунок 7 а –г).



6a



6б



6в



6г



6д



6е

Рисунок 6(а-г) – Полимерные композиции с крахмалом

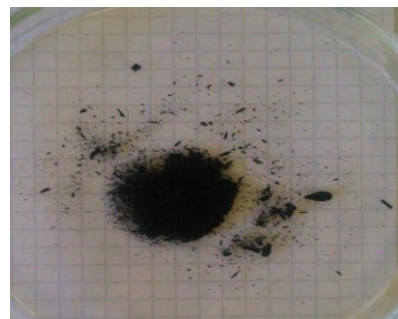
На рисунке 7 (а-г) показаны полимерные композиции без крахмала.



7a



7б



7в



7г



7д



7е

Рисунок 7(а-г) – Полимерные композиции без крахмала

С целью проведения исследований по изучению биодеструкции полученных полимерных композиций в лаборатории моделировались условия, приближенные к естественным условиям среды, а именно использовалась почва из природной среды. С целью оценки эффективности биодеструкции полученных модификаций полимерных материалов в условиях избыточного увлажнения, характерных для верхних слоев отходов при их захоронении на полигонах ТБО, использовали приготовленную из почвы вытяжку [21]. Для сокращения сроков проведения эксперимента и исключения воздействия абиотических факторов на процесс (температура, влажность) поддерживали постоянные условия эксперимента [3].

Скорость биодеструкции полимерных композиций в почвенных образцах и вытяжках определена микробиологическими методами по известным методикам [21].

Микробиологический контроль осуществляется по следующим показателям: общее содержание микроорганизмов и микроскопических грибов. Выбор содержания микроскопических грибов в качестве основного показателя обусловлен тем, что данная физиологическая группа микроорганизмов играет основную роль в биодеструкции полимерных материалов [13,24,53].

Для выявления и учета общей численности микроорганизмов используется мясопептонный агар (МПА), для выращивания микроскопических грибов – среда Чапека [21].

Результаты проведенных исследований показали, что по сравнению с контрольным образцом структура композиций из природных полимерных отходов, синтетических полимерных отходов и крахмала более пористая (пузырьковая) (рисунок 6а). Данное свойство композита может быть использовано для получения на его основе сорбента [14].

В ряде исследований по биодеструкции полимерных композиций были получены следующие результаты:

Наибольшая потеря массы композиций из природных полимерных отходов, синтетических полимерных отходов и крахмала в почвенной вытяжке составляет примерно 14% для образца 1 (с содержанием крахмала 4%) и 11% для образца 2 (с содержанием крахмала 8%). Наибольшая потеря массы композиций из природных полимерных отходов, синтетических полимерных отходов и крахмала в почве составляет 21% для образца 1 (с содержанием крахмала 4%) и 19% для образца 2 (с содержанием крахмала 8%).

В результате проведенных исследований и на основе анализа литературных источников [3, 12] установлено:

1) из полученных композиций целлюлозосодержащих и синтетических полимеров с добавкой пластификатора на основе крахмала, наилучшими характеристиками и способностью к биодеструкции обладали два образца – модификации смесей №1 и №2. Образец №1 имел более пластичную структуру и отличался более высокой скоростью биодеструкции микроорганизмами (на 14%), в отличие от других образцов;

2) преобладающими микроорганизмами биодеструкторами, разлагающими данный полимер являлись микроорганизмы из родов *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Aspergillus*, *Trichoderma*, *Rhizopus* и грибы из рода *Penicillium*. Таким образом, получение новых биоразлагаемых модификаций из целлюлозосодержащих и синтетических полимеров является перспективным направлением для дальнейших исследований;

3) модификации полимерных материалов на основе целлюлозосодержащих отходов имеют менее устойчивую к разложению микроорганизмами биодеструкторами поверхность по сравнению с синтетическими полимерными материалами;

4) в результате модификации полимерных образцов получены полимерные материалы, характеризующиеся улучшенными биodeградируемыми свойствами образцов, что свидетельствует об актуальности продолжения исследований с целью получения биоразлагаемых

полимеров с улучшенными свойствами из целлюлозосодержащих и синтетических полимерных отходов. Получение биоразлагаемых полимерных материалов из природных и синтетических полимерных отходов представляют интерес для проведения дальнейших исследований.

3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ

3.1 Процессуальная схема производства биоразлагаемого полимера

Основным сырьем для получения биоразлагаемого полимерного материала являются щепа ольхи, яблони и солома.

На первой стадии проводят предварительную гидролитическую обработку щеп ольхи, яблони и соломы раствором серной кислоты.

После гидролитической обработки щепа и солому фильтруют и подвергают отмывке водой от остаточной серной кислоты при периодическом перемешивании.

Полученные в результате компоненты подвергаются конвективной сушке, где происходит их обезвоживание.

После конвективной сушки полученные компоненты подвергают механическому измельчению.

Далее измельченное лигноцеллюлозное сырье отправляют на смешение с синтетическими полимерными отходами, а затем с пластифицированным крахмалом. Пластифицирование крахмала происходит раствором гидроксида натрия и глицерином.

Полученные в результате композиции с помощью ленточного транспортера подаются в экструдер для термической обработки.

Подготовленная масса отправляется на склад для дальнейшего использования.

Процессуальная схема производства биоразлагаемого полимера показана на рисунке 8.



Рисунок 8 – Процессуальная схема производства биоразлагаемого полимера

3.2 Технологическая схема получения биоразлагаемого полимера

Стадии технологического процесса.

Получение биоразлагаемых полимерных материалов можно разделить на следующие стадии:

- подготовка природного полимерного сырья к обработке;
- гидролитическая обработка;
- улучшение биodeградируемых свойств природного полимерного сырья;
- получение биоразлагаемого полимера с улучшенными свойствами.

Технологический процесс получения биоразлагаемого полимера состоит из последовательных и взаимосвязанных этапов. На первом этапе отходы из природного полимерного материала после контрольного взвешивания на весах 1 поступают в бункер для приема сырья 2, туда же поступает расчетное количество 1,5%-ной серной кислоты от дозирующих насосов и выдерживается 2 часа. Предварительная гидролитическая обработка природных полимерных отходов происходит при температуре 20-30°C и атм. давлении, после чего отработанная серная кислота через фильтр возвращается на узел приема и дозирования серной кислоты.

Для отмывки от серной кислоты в бункер позиции 2 поступает пропанол и вода на отмывку от остаточных продуктов.

После отмывки азотом, размягченные природные полимерные отходы поступают в сушильный бункер 3, где при температуре 70°C в течении 30-60 минут его осушают от влаги. На выходе воздуха из сушильного бункера позиции 3 устанавливается циклон позиции 4 для предотвращения уноса природных полимерных отходов.

В это время в дробилку позиции 7 по ленточному транспортеру 6 поступает заданное количество отходов из синтетического полимерного материала. После дробилки 7 отходы синтетического полимерного материала поступают в смеситель 8.

Осушенные природные полимерные отходы из сушильного бункера 3 по ленточному транспортеру 6 поступают в дробилку позиции 7, где измельчаются до размеров 0,1 мм и менее. Далее дробленные природные полимерные отходы азотом подаются в смеситель позиции 8.

В смеситель позиции 9, предназначенного для получения пластифицированного крахмала, загружается расчетное количество крахмала после контрольного взвешивания на весах 10, туда же подается расчетное количество 0,2%-ного раствора гидроксида натрия и расчетное количество глицерина. Перемешивание происходит за счет якорной мешалки в смесителе позиции 9.

Полученный пластифицированный крахмал в заданном количестве поступает в смеситель позиции 8, где смешивается с отходами природного и синтетического полимерных материалов. Перемешивание осуществляется с якорной мешалкой.

Полученная смесь поступает в экструдер позиции 11, где продавливается через формующий инструмент (экструзионную головку) при температуре 200°C, с целью получения изделия с поперечным сечением нужной формы.

Готовый продукт охлаждается на конвейерной ленточной сушилке позиции 12 и подается на склад для хранения.

На рисунке 9 показана технологическая схема производства биоразлагаемого полимера на основе природных и синтетических полимерных отходов.

1,10 – контрольные весы; 2 – бункер для приема сырья; 3 – сушильный бункер; 4 – циклон; 5 – вентилятор; 6 – ленточный транспортер; 7 – дробилка; 8,9 – смеситель; 11 – экструдер; 12 – конвейерная ленточная сушилка.

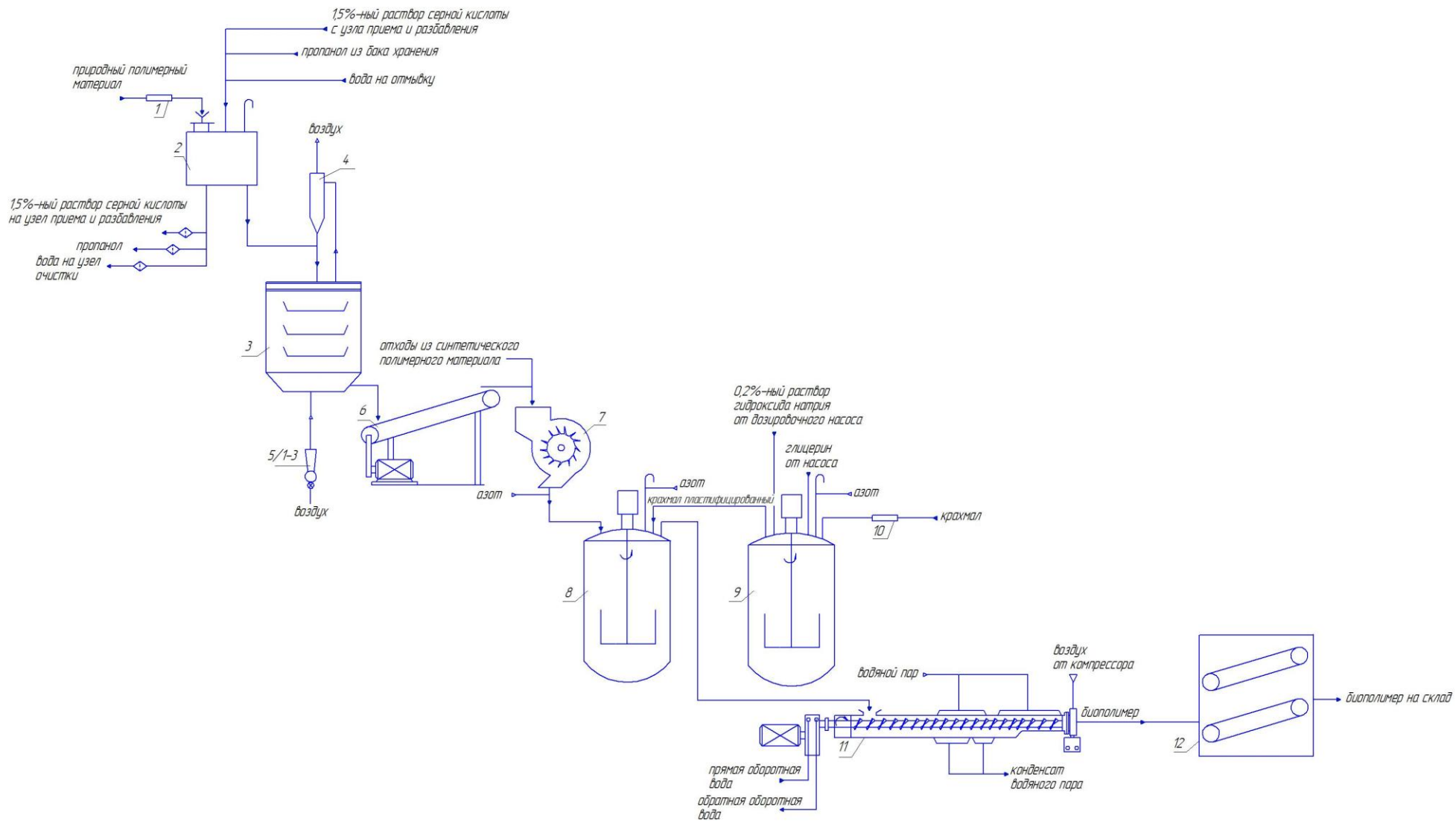


Рисунок 9 – Технологическая схема производства биоразлагаемого полимера

Основными устройствами в процессе получения биополимера являются сушильный бункер, смеситель и экструдер.

На рисунке 10 показана схема сушильного бункера.

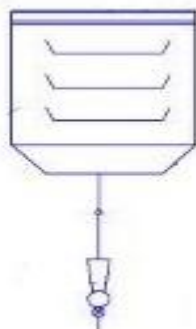


Рисунок 10 – Сушильный бункер

На рисунке 11 показана схема-аналог сушильного бункера.



Рисунок 11 – Схема-аналог сушильного бункера

Достоинства предлагаемой схемы сушильного бункера от аналога:

- производительность 1300 кг/час;
- мощность нагревателей 11 кВт;
- емкость 120 кг;
- вес 100 кг;
- простота обслуживания;
- экологичность - благодаря сушильному оборудованию сокращается

скорость изготовления изделий из природных полимеров и повышается качество продукции.

На рисунке 12 показана схема предлагаемого смесителя.

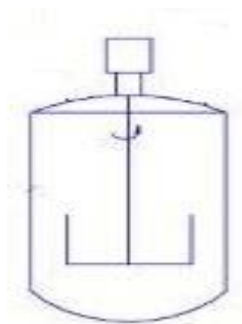


Рисунок 12 – Схема предлагаемого смесителя

На рисунке 13 позана схема-аналог смесителя.

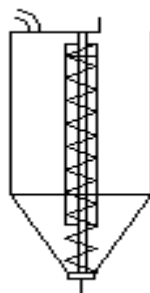


Рисунок 13 – Схема аналога смесителя

Достоинства предлагаемой схемы смесителя от аналога:

- производительность 250-300 кг/час;
- мощность приводного двигателя 50 кВт;
- емкость 0,35 м³;
- вес 1400 кг;
- силовая передача – клиноременная;
- экологичность – высокая эффективность работы, низкий уровень энергопотребления, простота в эксплуатации и обслуживании.

На рисунке 14 показана схема предлагаемого экструдера.

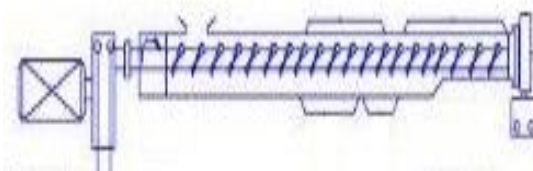


Рисунок 14 – Схема предлагаемого экструдера

На рисунке 15 показана схема существующего аналога экструдера.

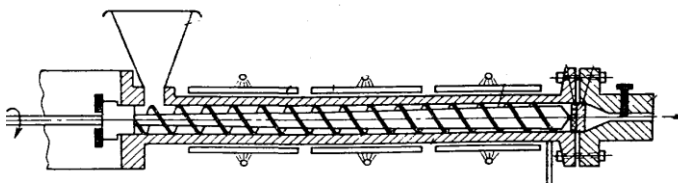


Рисунок 14 – Схема существующего аналога экструдера

Достоинства предлагаемой схемы экструдера от аналога:

- производительность 300 кг/час;
- мощность 8,5 кВт;
- экологичность - при экструзии расплав полимера продавливается через профилирующий инструмент, в результате чего получается изделие нужного поперечного сечения.

3.3 Экономический расчет предлагаемой технологии

3.3.1 Расчет себестоимости биоразлагаемых полимеров на основе целлюлозосодержащих отходов

Расчет себестоимости биоразлагаемого полимера осуществляется укрупнено калькуляционным методом по следующим статьям калькуляции:

- 1) Сырье и основные материалы.
 - 2) Транспортные расходы.
 - 3) Вспомогательные материалы.
 - 4) Топливо и энергия на технологические цели.
 - 5) Основная и дополнительная заработная плата производственных рабочих.
 - 6) Отчисления на социальные нужды.
 - 7) Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования.
 - 8) Цеховые расходы.
 - 9) Общезаводские расходы.
 - 10) Внепроизводственные расходы.
1. Стоимость сырья и основных материалов определяется по нормам расхода всех видов сырья и материалов на единицу готовой продукции,

приведенных в рецептуре. Расчет потребности и стоимости сырья и основных материалов представлен в таблице 5.

Таблица 5 – Расчет потребности сырья и основных материалов

Наименование продукции и видов сырья	Выпуск продукции, кг	Расход сырья на ед. продукции, кг	Оптовая цена ед. сырья, руб.	Стоимость сырья, руб.
Биоразлагаемый полимер	1	-	-	-
Щепа	-	1,500	40,00	50,00
Синтетический полимерный материал	-	1,500	20,00	30,00
Крахмал	-	0,050	23,00	33,00
Глицерин	-	0,010	55,00	0,55
Итого:				113,55

2. Транспортные расходы включают затраты на доставку сырья и материалов. Их величина рассчитывается укрупнено 15–20 % от стоимости сырья.

Транспортные расходы составляют 18,16 руб.

3. Расход на вспомогательные материалы включает стоимость химикатов, текстильных материалов, смазочных материалов, тары, моющих средств, инвентаря, упаковочных материалов, которые необходимы для выпуска единицы продукции. Их стоимость рассчитывается укрупнено в размере 5 % от стоимости сырья и основных материалов.

Вспомогательные материалы составляют 5,67 руб.

4. Затраты топлива и энергии на технологические цели (электроэнергия, вода и др.) рассчитываются прямым счетом с учетом соответствующих норм расходов технологического оборудования в размере 15 % от стоимости сырья и основных материалов.

Затраты топлива и энергии на технологические цели составляют 17,03 руб.

5. Размер основной и дополнительной заработной платы производственных рабочих на единицу продукции определяется укрупнено в размере 8–15 % от стоимости сырья и составляет 9,08 руб.

6. Отчисления на социальные нужды включают в себя:

– отчисления на социальные нужды (ОСН) равные 30 % от фонда оплаты труда производственных рабочих и предназначенные для формирования пенсионного фонда, фонда медицинского страхования и фонда социального страхования;

– страхование от несчастных случаев в размере 0,2 % от фонда оплаты труда производственных рабочих.

Отчисления на социальные нужды составляют 2,72 руб.

Страхование от несчастных случаев составляют 0,018 руб.

7. Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования определяются укрупнено в размере 30–50 % от фонда оплаты труда производственных рабочих и составляют 3,17 руб.

8. Цеховые расходы включают затраты на амортизацию, содержание и текущий ремонт производственных зданий, расходы на управление и обслуживание цеха в целом: основная и дополнительная заработная плата цехового персонала, расходы на охрану труда и технику безопасности. Эти затраты принимаются в размере 40–50 % от фонда оплаты труда производственных рабочих.

Цеховые расходы составляют 3,63 руб.

9. Общезаводские расходы включают затраты на управление и организацию производства по предприятию в целом (заработная плата управленческого персонала, командировочные, почтово-телеграфные расходы, подготовка кадров, охрана и др.). Эти расходы принимаются укрупнено в размере 150–200 % от фонда оплаты труда производственных рабочих.

Общезаводские расходы составляют 13,62 руб.

Производственная себестоимость единицы продукции определяются как сумма всех вышеперечисленных статей и составляет 206,65 руб.

10. Внепроизводственные расходы включают в себя затраты по сбыту готовой продукции и принимаются укрупнено в размере 0,1 –0,5 % от производственной себестоимости и составляют 0,413 руб.

Полная себестоимость включает в себя производственную себестоимость и внепроизводственные расходы и составляет 207,02 руб.

Рассчитав полную себестоимость и установив уровень рентабельности можно рассчитать прибыль и оптовую цену продукции.

Среднеотраслевой уровень рентабельности предприятий пищевой промышленности укрупнено составляет 15–25 %. Таким образом, предполагаемая прибыль (П) рассчитывается по формуле 2.

$$П = \frac{C \times P}{100}, \quad (2)$$

где C – полная себестоимость продукции, руб;

P – среднеотраслевой уровень рентабельности, %.

Оптовая цена единицы продукции определяется по формуле 3.

$$Ц_{opt.} = C + П, \quad (3)$$

Затраты по статьям калькуляции при расчете себестоимости единицы продукции представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Расчет себестоимости единицы продукции

Статьи калькуляции	Затраты на 1 кг биоразлагаемого полимерного материала, руб.
Сырье и основные материалы	113,55
Транспортные расходы	18,16
Вспомогательные материалы	5,67
Топливо и энергия на технические цели	17,03
Основная и дополнительная заработная плата производственных рабочих	9,08
Отчисления на социальные нужды	2,72

Продолжение таблицы 6

Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования	3,17
Цеховые расходы	3,63
Общезаводские расходы	13,62
Производственная себестоимость	206,65
Внепроизводственные расходы	0,413
Полная себестоимость	207,02
Предполагаемая прибыль	31,05
Оптовая цена единицы продукции	238,07

3.3.2 Экономическое обоснование использования биоразлагаемого полимера на основе целлюлозосодержащего сырья

Для обоснования экономической эффективности проанализирован рынок биоразлагаемых полимерных материалов. Данные представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Обзор рынка биоразлагаемых полимерных материалов

Наименование биоразлагаемого полимерного материала	Производитель	Фасовка	Цена, руб
Полимер на основе пластифицированного промышленного крахмала (87 – 94 %)	Biologische Verpackungssysteme (Biopac) Германия	Кг.	250,00
Полимер на основе целлюлозы	Eastman (Tenite) Япония	Кг.	240,00
Полимер на основе целлюлозы	IFA (Fasal) Италия	Кг.	240,00
Пленка на основе целлюлозы, крахмала и макромолекул хитозана, выделяемого из панцирей крабов, креветок, моллюсков	Research Development Япония	М.	259,00

Продолжение таблицы 7

Полимер на основе ацетата целлюлозы с пластификаторами и др. добавками	Tubize Plastics (Bioceta) Франция	Кг.	245,00
Полимер на основе крахмала и пластификаторов (спиртов, сахара, жиров, воска, алифатических полиэфиров) для получения компостируемых раздувных и плоских пленок	Biotec GmbH Bioflex) Германия	Кг	250,00

Для сравнения уровня цен на биоразлагаемые полимерные материалы необходимо данные цены привести к общей единице. Данные представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Сравнительный анализ затрат на производство биоразлагаемого полимера

Название биоразлагаемого полимера	Стоимость 1 кг биоразлагаемого полимера, руб.
Полимер на основе пластифицированного промышленного крахмала	250,00
Полимер на основе крахмала и пластификаторов (спиртов, сахара, жиров, воска, алифатических полиэфиров) для получения компостируемых раздувных и плоских пленок	250,00
Полимер на основе целлюлозы	240,00
Полимер на основе ацетата целлюлозы с пластификаторами и др. добавками	245,00
Пленка на основе целлюлозы, крахмала и макромолекул хитозана, выделяемого из панцирей крабов, креветок, моллюсков	259,00
Полученный биополимер	238,07

На основании сравнительного анализа существующих на рынке биополимеров, можно сделать вывод, что полученный биоразлагаемый

полимер целесообразно внедрять на рынок, так как он экономически выгоден.

Цена полученного биоразлагаемого полимера в среднем на несколько порядков дешевле представленных на рынке. Производство большей части представленных на рынке полимеров сосредоточено в Германии и Японии [59], следовательно повышаются затраты на транспортировку в Россию, что отражается на увеличении цены. Снижение затрат происходит в результате организации производства биоразлагаемого полимера в России.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ проблемы образования полимерных материалов показал, что в России количество полимеров ежегодно возрастает и составляет примерно 180 млн. тонн в год. Накопленные полимерные материалы не подвержены разложению биодеструкторами и в определенных количествах выделяют токсичные вещества, загрязняющие почву и водоемы. Поэтому все большую экологическое значение и актуальность приобретает поиск методов и технологий получения биоразлагаемых полимеров, что позволит не только снизить их воздействие на окружающую среду, но и вернуть химические элементы в биотический круговорот.

На основании анализа литературных источников и патентного поиска была выявлена принципиальная возможность получения биоразлагаемых полимеров на основе целлюлозосодержащих отходов.

В результате экспериментальных исследований в рамках выполнения данной бакалаврской работы были получены модификации полимеров с повышенной способностью к биодеструкции. Из полученных композиций целлюлозосодержащих и синтетических полимеров с добавкой пластификатора на основе крахмала, наилучшими характеристиками и способностью к биодеструкции обладали два образца – модификации смесей №1 и №2. Образец №1 имел более пластичную структуру и отличался более высокой скоростью биодеструкции микроорганизмами (на 14%), в отличие от других образцов. Преобладающими микроорганизмами биодеструкторами, разлагающими данный полимер являлись микроорганизмы из родов *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Aspergillus*, *Trichoderma*, *Rhizopus* и грибы из рода *Penicillium*. Таким образом, получение новых биоразлагаемых модификаций из целлюлозосодержащих и синтетических полимеров является перспективным направлением для дальнейших исследований.

На основе теоретического и экспериментального анализов было разработано и предложено 3 способа получения биоразлагаемых полимеров из целлюлозосодержащих отходов.

В результате экспериментального моделирования синтеза биоразлагаемых полимеров была разработана методика их получения и предложена принципиальная технологическая схема производства таких материалов в промышленных масштабах.

Особенностью данной работы было рассмотрение принципиальной возможности получения биоразлагаемых полимеров из смешанных отходов на основе синтетических и целлюлозосодержащих материалов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Аванесян, С.С. Природные биоразлагаемые материалы на основе белков и полисахаридов / С.С. Аванесян, С.Ф. Андрусенко // Современная химическая физика XX симпозиум. – Туапсе. – 2008.
2. Белик, Е.С. Оценка эффективности деструкции композиций из полиэтилена и крахмала // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. – 2012. – №1. – С. 34-40.
3. Белик, Е.С. Оценка эффективности деструкции композиций из полиэтилена и крахмала // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. – 2012. – №1. – С. 36-38.
4. Броварова, О.В. Получение и исследование свойств сорбционных материалов на основе растительных биополимеров: авторефер. дисс. на соискание уч. степ, кандидата технич. наук [Текст] / Архангельск. – 2006. – 6с.
5. Васильева, Н.Г. Биоразлагаемые полимеры // Вестник Казанского технологического университета. — 2013. — № 22. — С. 156–157.
6. Власова, Г.А. Биоразлагаемые пластики в индустрии упаковки / Г. Власова, А. Макаревич. – Режим доступа: <http://www.himhelp.ru/section30section125/1109.html>. – Дата доступа: 27.05.2017.
7. Во Тхи Хоай Тху Модифицированные биоразлагаемые композиционные материалы на основе полиэтилена: авторефер. дисс. на соискание уч. степ, кандидата технич. наук [Текст] / Москва. – 2009. – 23с.
8. Во Тхи Хоай Тху Модифицированные биоразлагаемые композиционные материалы на основе полиэтилена: авторефер. дисс. на соискание уч. степ, кандидата технич. наук [Текст] / Москва. – 2009. – 3с.

9. Войнов, Н. А. Современные проблемы и методы биотехнологии: электрон. учеб. пособие // Н.А. Войнов, Т.Г. Волова, Н.В. Зобова и др. ; под науч. ред. Т.Г. Воловой. – Электрон. дан. – Красноярск: ИПКСФУ, 2009.
10. Глухих, В.В. Получение, свойства и применение биоразлагаемых древесно-полимерных композитов (обзор) / В. В. Глухих, А. Е. Шкуро, Т. А. Гуда, О. В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. - №2. – С. 2-4.
11. Дейнеко, И.П. Получение катионообменных сорбентов обработкой еловых опилок серной кислотой / И. П. Дейнеко, А. С. Хакало, А. В. Пранович // Химия растительного сырья. – 2011. – №4. – С. 33-38.
12. Дмитриев, С.Н. Биоразрушаемые полимерные композиции // С.Н. Дмитриев, М.Р.Сафин, Р.З. Агзамов // Пластические массы. – 2008. – № 8. – С. 53-55.
13. Заикова, Г. Е. Горение, деструкция и стабилизация полимеров: моногр. / под ред. Г. Е. Заикова. – Санкт-Петербург.: Научные основы и технологии, 2008. – 421с.
14. Заплатина, М.В. Изменение сорбционных свойств целлюлоз в процессе разлома / М. В. Заплатина, Л. Г. Виноградова, В. И. Юрьев // Химия и технология целлюлозы и бумаги. – 2003. – Вып. 1. Разд. 3. – С. 214-230.
15. Калинин, Э.Л. Свойства и переработка термопластов: Справочное пособие // Э.Л. Калинин, М.Б. Саковцева. – Л.: Химия. –2004. – 288 с.
16. Коваленко, О.В. Инновации в пластиковой упаковке 2011: Биоразложение / О.В. Коваленко. - Доклад 16-ой Международной специализированной выставки «Росупак-2011». – Москва. – 2011. – 35 с.
17. Кузнецов, А.Е. Прикладная экобиотехнология / А.Е. Кузнецов, Н.Б. Градова, С.В. Лушников и др. // Учебное пособие. Том 2. М.: «Бином. Лаборатория знаний». – 2010. – 485 с.

18. Лирова, Б. И. Проблемы экологии производства и применения полимерных материалов / Б. И. Лирова, А. И. Суворова // Уральский государственный университет, 2007. – 24с.

19. Лонг, Ю. Биоразлагаемые полимерные смеси и композиты из возобновляемых источников // Ю. Лонг Перевод с англ. под редакцией В.Н. Кулезнева. – М.; Издательство «Научные основы и технологии», 2012. – 464с.

20. Мартакова, Ю.В. Функциональные гидрогели на основе целлюлозы: физико-химические свойства и надмолекулярная структура / Ю. В. Мартакова, А. М. Михаилиди, Е. В. Удоратина, Н. Е. Котельникова // II Всероссийская научно-практическая «Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокompозитов на их основе»: сб. материалов / ПГУ. – Петрозаводск. 2016 . С. 1-5.

21. Нетрусов, А.И. Практикум по микробиологии / А.И. Нетрусов [и др.]. – М.: Академия, 2005. – 608 с. , Градова, Н.Б. Лабораторный практикум по общей микробиологии / Н.Б. Градова [и др.]. – М.: ДеЛи принт, 2001. – 131 с.

22. Пармухина, Е.Л. // Экологический вестник России. – 2011 . – №2. – С.32.

23. Подденежный, Е.Н. Прогресс в получении биоразлагаемых композиционных материалов на основе крахмала / Е. Н. Подденежный, А. А. Бойко, А. А. Алексеенко, Н. Е. Дробышевская, О. В. Урецкая // Вестник Гомельского государственного технического университета имени П.О. Сухого. – 2015. - №2. – С. 31-33.

24. Ротмистров, М.Н. Микробиологическая деструкция синтетических органических веществ / под редакцией М. Н. Ротмистров // Наукова думка, Киев. - 2005. – 264с.

25. Сагитов, Р.Ф. Пути рационального решения проблемы переработки промышленных отходов в РФ / Р. Ф. Сагитов, С. В. Антимонов, Е. В. Ганин,

Ю. С. Иванова, Е. А. Федоров // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. – 2015. - №3. – С. 1-3.

26. Серов, И.В. Композиционные материалы на основе целлюлозы с наночастицами монтмориллонита, полученные из водно-щелочных растворов / И. В. Серов, А. М. Бочек, В. К. Лаврентьев, Н. Н. Сапрыкина, Е. Н. Попова, Е. Н. Власова, Б. З. Волчек // Научный журнал «Acta Biologica Sibirica»: сб. материалов / АлтГУ. – Барнаул. 2016. С. 1-2.

27. Столярова, В. А. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ / под редакцией В.А. Столяровой. Санкт-Петербург. – 2005. – 1142с.

28. Суворова, А.И. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала / А. А. Суворова, И. С. Тюкова, Е. И. Труфанова // Успехи химии. – 2004. - № 5. - с.494-504.

29. Тунакова, Ю.А. Анализ существующих способов утилизации и переработки отходов полимеров / под редакцией Ю. А. Тунакова // Вестник Казанского технологического университета. - 2013. - № 10. - С. 163-168.

30. «Химия и бизнес», 2007, 2, с. 56-59.

31. Пат. 2415879 Российская Федерация, МПК C08G63/183, C08G63/16, C08L67/02. Биоразлагаемые алифатическо-ароматические полиэферы / БАСТИОЛИ Катя (ИТ), МИЛИЦИЯ Тициана (ИТ), ФЛОРИДИ Джованни (ИТ), СКАФФИДИ ЛАЛЛАРО Андреа (ИТ), ЧЕЛЛА Джан Доменико (ИТ), ТОЗИН Маурицио (ИТ); заявитель и патентообладатель НОВАМОНТ С.П.А. (ИТ) – №2007136025/05; заявлен 17.03.2006; опубликован 10.04.2011.

32. Пат. 2528863 Российская Федерация, МПК B01J20/22, B01J20/26, C02F3/32, C02F1/28. Биоразлагаемые композиционный сорент нефти и нефтепродуктов / Дедов Алексей Георгиевич (RU), Иванова Екатерина Александровна (RU), Белоусова Елена Евгеньевна (RU), Кашеева Полина Борисовна (RU), Карпова Елена Юрьевна (RU), Идиатулов Рафет Кутузович (RU), Кирпичников Михаил Петрович (RU), Лобакова Елена Сергеевна (RU), Васильева Светлана Геннадьевна (RU), Соловченко Алексей Евгеньевич

(RU); заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина" (RU). – №2013125542/10; заявлен 03.06.2013; опубликован 20.09.2014.

33. Пат. 2456330 Российская Федерация, МПК C10G3/00, C07C1/00. Способ получения разветвленных углеводородов / КОЙВУСАЛМИ Эйя (FI), ПИИЛОЛА Рами (FI), ААЛЬТО Пекка (FI); заявитель и патентообладатель НЕСТЕ ОЙЛ ОЙЙ (FI). – № 2009148753/04; заявлен 10.06.2008; опубликован 20.07.2012.

34. Пат. 2475540 Российская Федерация, МПК C12P19/04. Способ подготовки лигноцеллюлозного сырья для получения сахаров и установка для его осуществления / Евстафьев Сергей Николаевич (RU), Фомина Елена Сергеевна (RU), Привалова Елена Андреевна (RU); заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Иркутский государственный технический университет" (ФГБОУ ВПО "ИрГТУ") (RU). – №2011129997/10; заявлен 19.07.2011; опубликован 20.02.2013.

35. Пат. 2560426 Российская Федерация, МПК A23K1/00, A23K1/14. Переработка биомассы / МЕДОФФ Маршалл (US); заявитель и патентообладатель КСИЛЕКО, ИНК. (US). – №2010148796/10; заявлен 28.04.2009; опубликован 20.08.2015.

36. Пат. 2518120 Российская Федерация, МПК C10B53/02, C10B49/02, C10L5/40. Способ термической обработки биомассы с использованием котельной установки / РАЙКО Маркку (FI); заявитель и патентообладатель Метсо Пауэр Ой (FI). – № 2011149393/04; заявлен 05.05.2010; опубликован 10.06.2014.

37. Пат. 2509778 Российская Федерация, МПК C08B15/08. Метод и аппарат предварительной обработки лигноцеллюлозы с применением

сверхрастворителя целлюлозы и легколетучих растворителей / ЧЖАН И.-Х. Персивал (US); заявитель и патентообладатель ВИРДЖИНИЯ ТЕК ИНТЕЛЕКЧУЭЛ ПРОПЕРТИЗ, ИНК. (US). – № 2010141585/05; заявлен 16.03.2009; опубликован 20.03.2014.

38. Пат. 2509093 Российская Федерация, МПК C08L89/04. Способ получения биополимеров из гидролизатов кератинсодержащего сырья и биополимеры, полученные этим способом / Логинов Дмитрий Сергеевич (RU), Филимонов Иван Сергеевич (RU), Пономарева Ольга Александровна (RU), Трушкин Никита Андреевич (RU), Королева Ольга Владимировна (RU); заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимии им. А.Н. Баха Российской академии наук (RU). – № 2012131067/04; заявлен 20.07.2012; опубликован 10.03.2014.

39. Пат. 2451081 Российская Федерация, МПК C12P19/14, C12P13/08, C12P13/12, C12P13/14. Ферментативное получение органических соединений / БОЙ Маттиас (DE), ФРАЙЕР Штефан (DE); заявитель и патентообладатель БАСФ СЕ (DE). – № 2008126156/10; заявлен 27.11.2006; опубликован 20.05.2012.

40. Пат. 2570905 Российская Федерация, МПК C08L23/06, C08L3/02, C08L101/16, C08K5/053. Способ получения биodeградируемой термопластичной композиции / Дышлюк Любовь Сергеевна (RU), Белова Дарья Дмитриевна (RU), Бабич Ольга Олеговна (RU), Просеков Александр Юрьевич (RU), Карчин Константин Валерьевич (RU), Асякина Людмила Константиновна (RU); заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Биотек" (RU). – № 2014126140/04; заявлен 26.06.2014; опубликован 20.12.2015.

41. Пат. 2445326 Российская Федерация, МПК C08L 23/06, C08L 3/04, C08K 5/09, C08L 101/16. Способ получения биоразлагаемых композиций, включающих производные крахмала на основе простых и сложных эфиров полисахаридов / Бражников А.Н., Баймурзаев А.С., Студеникина Л.Н.,

Богатырев В. Ю.; заявитель и патентообладатель ООО "БОР". – № 2010145473/05; заявлен 09.11.2010; опубликован 20.03.2012.

42. Пат. 2480495 Российская Федерация, МПК C08L 23/02, C08L 23/04, C08L 23/10, C08L 25/06, C08L 27/06, C08L 101/1, C08J 3/22, C08L 3/20. Новая биоразлагаемая полимерная композиция, пригодная для получения биоразлагаемого пластика, и способ получения указанной композиции / УМАНАМ Суприти; заявитель и патентообладатель БНТ ФОРС БАЙОУДИГРЕЙДЭБЛ ПОЛИМЕРС ПВТ ЛТД. – № 2008147117/05; заявлен 10.06.2010; опубликован 27.04.2013.

43. Пат. 2211177 Российская Федерация, МПК B65D 65/40, B32B 27/10. Слоистые упаковочные материалы и полученные из них упаковочные контейнеры / БЕНГТССОН Йорген (SE), БЕРЛИН Микаэль (SE), ЛЕТ ИБ (SE), БЕНТМАР Матс (SE); заявитель и патентообладатель ТЕТРА ЛАВАЛЬ ХОЛДИНГЗ ЭНД ФАЙНЭНС С.А. (CH). - № 2000125574/12; заявлен 09.03.1999; опубликован 27.08.2003.

44. Пат. 2348666 Российская Федерация, МПК C09D 5/14, B82B 1/00, C09D 201/00, C09C 3/06, C09C 3/08. Способ получения нанокompозитных полимерных материалов с биологической активностью и нанокompозитные полимерные материалы, полученные этим способом / Елинсон Вера Матвеевна (RU), Юровская Марина Абрамовна (RU), Лямин Андрей Николаевич (RU), Овчинникова Наталья Сергеевна (RU); заявитель и патентообладатель Елинсон Вера Матвеевна (RU), Юровская Марина Абрамовна (RU). - № 2007109662/04; заявлен 16.03.2007; опубликован 10.03.2009.

45. Пат. 2554629 Российская Федерация, МПК C08J 3/02, C08J 3/075, C08J 3/09. Способ получения композита на основе микрокристаллической целлюлозы для производства биоразлагаемых пленочных материалов с высокими антиоксидантными свойствами / Левин Марк Николаевич (RU), Белозерских Мария Ильинична (RU), Левина Анна Марковна (RU); заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество "Инновационный

центр "Бирюч" (ЗАО "ИЦ "Бирюч") (RU). - № 2014102031/05; заявлен 22.01.2014; опубликован 27.06.2015.

46. A.B. Mabrouk, et al. Cellulose. 2012, 19, 843.

47. Boden B. Can polymeric materials have an environmental future? / B. Boden // Packag. Rev. S. Afr. – 2002. – № 6. – P. 13.

48. Coats E.R. Production of natural fiber reinforced thermoplastic composites through the use of polyhydroxybutyrate-rich biomass / E.R. Coats, F.J. Loge, M.P. Wolcott // Bioresour. Technol. – 2008. – № 7. – P. 2680-2686.

49. Dr. Telmo Ojeda. Polymers and the Environment / Dr. Telmo Ojeda // "Polymer Science". – 2013. – №1. – P. 7-8.

50. K. Leppanen, S. Andersson, M. Torkkeli and etc., Cellulose. 16, 6 (2009).

51. Scott G. Why biodegradable polymers? In: Scott G, editor. Degradable polymers. Dordrecht/Boston/London: Kluwer Academic Publishers. – 2002. – p.1-15.

52. Yang Q., Wu C. N., Saito T., Isogai A. Cellulose–clay layered nanocomposite films fabricated from aqueous cellulose/LiOH/urea solution. // Carbohydrate Polymers. 2014. V. 100. P. 179–184.

53. Большая советская энциклопедия [Электронный ресурс]. – URL : <http://www.slovari.yandex.ru> (дата обращения: 29.05.2017).

54. Биополимеры - настоящее и будущее [Электронный ресурс]. – Режим доступа:<http://www.polymerbranch.com/3988c7f88ebcb58c6ce932b957b6f332/9632de50197947c6b2680f0a21bf8f10/magazineclause>.

55. Вторичная переработка полимеров и создание экологически чистых полимерных материалов [Электронный ресурс]. – URL: http://elar.usu.ru/bitstream/1234.56789/1575/7/1334888_schoolbook.pdf.

56. Киберленинка [Электронный ресурс] <https://cyberleninka.ru/article/v/issledovanie-putey-polucheniya-i-svoystv-potentsialnyh-biorazлагаемых-polimerov-na-osnove-polietilena>.

57. Киберленинка [Электронный ресурс] <https://cyberleninka.ru/article/v/issledovanie-putey-polucheniya-i-svoystv-potentsialnyh-biorazлагаемых-polimerov-na-osnove-polietilena>.
58. Киберленинка [Электронный ресурс] <https://cyberleninka.ru/article/n/mehanizmy-rastvoreniya-tsellyulozy-v-pryamym-vodnym-rastvoritelyah-obzor>.
59. Киберленинка [Электронный ресурс] <https://cyberleninka.ru/article/v/pererabotka-polimernyh-othodov-s-polucheniem-sorbentov>.
60. Методы получения полимеров [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://studopedia.net/3_41675_metodi-polucheniya-polimerov.html.
61. Получения и свойства биоразлагаемых полимеров [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://biofile.ru/geo/23914.html>.
62. Полимерные материалы. [ЭЛЕКТРОННЫЙ РЕСУРС] <http://www.polymerbranch.com/publ/view/18.html> [29.04.2016]
63. Попов, А.А. Актуальные проблемы экологии и их решение // Всероссийский Фестиваль науки. – 2013. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.festivalnauki.ru/meropriyatie-festivalya/15025/aktualnye-problemy-ekologii-i-ih-reshenie>.
64. Проблема накопления и пути утилизации полимерных отходов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [otkhodov](http://otkhodov.ru).
65. Проблема обращения полимерных отходов в Российской Федерации [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://moluch.ru/archive/112/28224/>.
66. Экологические аспекты проблемы утилизации отходов полимерной упаковки и техногенных минеральных ресурсов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://natural-sciences.ru/ru/article/view?id=34949>.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приложение А

Методы для наблюдения, учета и идентификации микроорганизмов в почве. Подготовка посуды и материалов

Для микробиологических исследований готовили:

- 1) колбы на 250 мл со 100 мл стерильной воды;
- 2) пробирки, содержащие по 10 мл стерильной воды, для приготовления разведения (3 пробирки);
- 3) стерильные пипетки;
- 4) стерильные шпатели;
- 5) стерильные чашки Петри.
- 6) стерильные МПА среды;
- 7) стерильная дистиллированная вода;
- 8) стерильные и обезжиренные предметные и покровные стекла;
- 9) 95%-ный этиловый спирт;
- 10) краситель Азур;
- 11) петля микробиологическая;
- 12) спиртовая горелка;
- 13) микроскоп;
- 14) эксикатор;
- 15) масло иммерсионное;
- 16) стерильные стеклянные стаканы.

Приготовление Мясопептонного агара (МПА)

Для получения плотных питательных сред использовали агар-агар. Мясопептонный бульон (на 200 мл. кипятка 0,5 мясного бульонного кубика, 2 г. пептона и 0,5 г. NaCl) кипятили 10 минут. Проверяли pH, при необходимости (если pH меньше 7) добавляли NaOH. Затем добавляли 4

грамма агар-агара, кипятили до растворения. Раствор фильтровали через марлю с ватой.

Микробиологический посев

После предварительного диспергирования почвы готовили разведения почвенной суспензии (рис. 10) 1:10, 1:100, 1:1000, 1:1000. Посев производили из разведения. Бактерии подсчитывали через 3 суток. Просчитав количество колоний на всех параллельных чашках, определяли среднее количество колоний на чашке и затем делали пересчет на 1 г. воздушно-сухой почвы по формуле:

$$a = бвг / д,$$

где

а — количество клеток в 1 г. почвы;

б — среднее количество колоний на чашке;

в — разведение, из которого сделан посев;

г — количество капель в 1 мл. суспензии;

д — масса воздушно-сухой или абсолютно сухой почвы, взятой для анализа.

Статистические методы обработки данных

Упрощенная статистическая обработка результатов исследований.

При анализе полученных данных, для решения вопроса о различии распределения двух выборок использовали критерии Колмогорова - Смирнова или χ - квадрат, а при решении вопроса о существенности различия средних в этих выборках - критерий Стьюдента.

Критерий Стьюдента.

Если заданы две выборки: одна объемом n_1 со средним значением $x_{cp.1}$ и ошибкой среднего m_1 , а вторая - объемом n_2 со средним $x_{cp.2}$ и ошибкой среднего m_2 , то, чтобы определить существенность различия средних $x_{cp.1}$ и $x_{cp.2}$ необходимо:

1) проверить нормальность распределения выборок, отбросить грубые ошибки, если нужно - нормализовать данные;

2) определить существенность различия средних $x_{cp.1}$ и $x_{cp.2}$ по критерию Стьюдента - 1, сравнивая с табличным.

Расчеты:

$$x_{cp.} = \Sigma x_n / n \text{ (среднее значение).}$$

$$m = (x_{max.} - x_{min.}) / K \sqrt{n} \text{ (стандартная ошибка или ошибка среднего),}$$

$$t = (x_{cp.1} - x_{cp.2}) / \sqrt{m_1^2 + m_2^2} \text{ (критерий Стьюдента)}$$

Если величина t больше табличной, то различия средних достоверны с вероятностью 95% ($P < 0,05$).

Критерий χ квадрат.

Критерий χ - квадрат применяется для проверки, существенно ли отличается доля встречаемости некоторого признака в двух выборках. Пусть в первой выборке A объектов имеют некоторый признак, B - не имеют, а во второй - C имеют этот признак, а D не имеют. Тогда эти данные можно представить в виде следующей четырехпольной таблицы:

Таблица 9 - Сравнительная таблица значений

	Признак		Всего
	+	-	
1 выборка	A	B	n_1
2 выборка	C	D	n_2
Всего	n_3	n_4	Π

Если общее число наблюдений $n \geq 20$ и при этом каждая из сумм по строкам и столбцам таблицы больше 6, то нужно подсчитать величину:

$$\chi^2 = n(AD - BC)^2 / (n_1 n_2 n_3 n_4)$$

а если $n_1 > 5$ и $n_2 > n_1/3$, но $n < 20$, то в этой формуле нужно заменить n на $(n - 1)$. Полученную величину χ^2 нужно сравнить с табличным значением критерия χ -квадрата для одной степени свободы и в случае превышения этой величины гипотеза о равенстве долей в обеих выборках может быть отброшена.

Общими доминантами во всех изученных образцах были бациллы, при этом доминировали также артробактерии и стрептомицеты.

В сапротрофном комплексе присутствуют, главным образом, стрептомицеты, родококки, бациллы, появляются нокардии и каулобактер. Типичными представителями почвенного яруса являются такие олиготрофы, как *Pedomicrobium*, *Metallogenium*, *Seliberia*, *Gallionella* и простекобактерии. К этой же экологической группировке относятся и представители коринеподобных бактерий – роды *Arthrobacter* и *Rhodococcus*. Своеобразной особенностью типичных педобионтов – представителей родов *Arthrobacter* и *Rhodococcus* является ярко выраженная способность к синтезу внеклеточных кислых полисахаридов.

Характеристика бактериального разнообразия на видовом уровне осложнена трудностями, связанными с видовой идентификации бактерий, упрощается лишь у тех групп бактерий, где первоначальное деление на группы возможно на основании сочетаний простых признаков (цвет и морфология колоний, некоторые особенности цикла развития бактерии).

Смена таксономического состава бактерий происходит путем последовательного замещения одних таксономических группировок другими с сохранением некоторых таксонов.

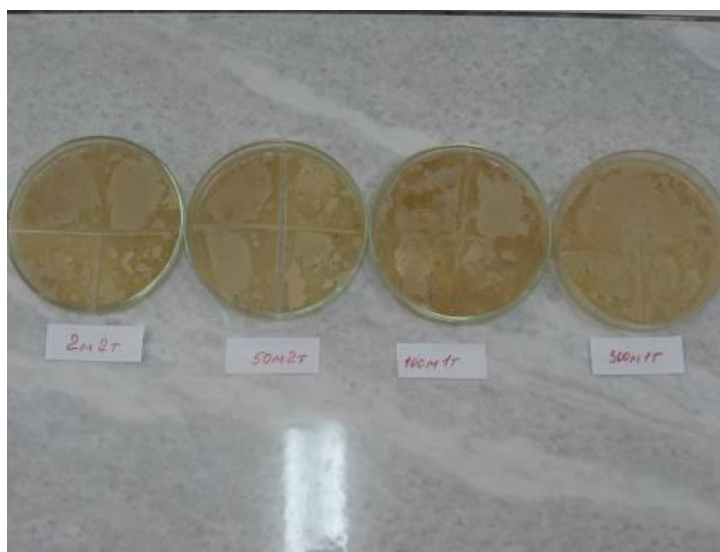


Рисунок 15 – Сравнительный ряд посевов с различными концентрациями разведений

В образцах, взятых на расстоянии 50 метров, также преобладали бактерии наиболее устойчивые к антропогенному воздействию: различные типы структур кокков и бациллы.

Во всех двенадцати образцах были использованы методы последовательных разведений 1:10, 1:100, 1:1000, 1:10000. Выявили, что подсчет колоний бактерий удобнее вести при наибольшем разведении.

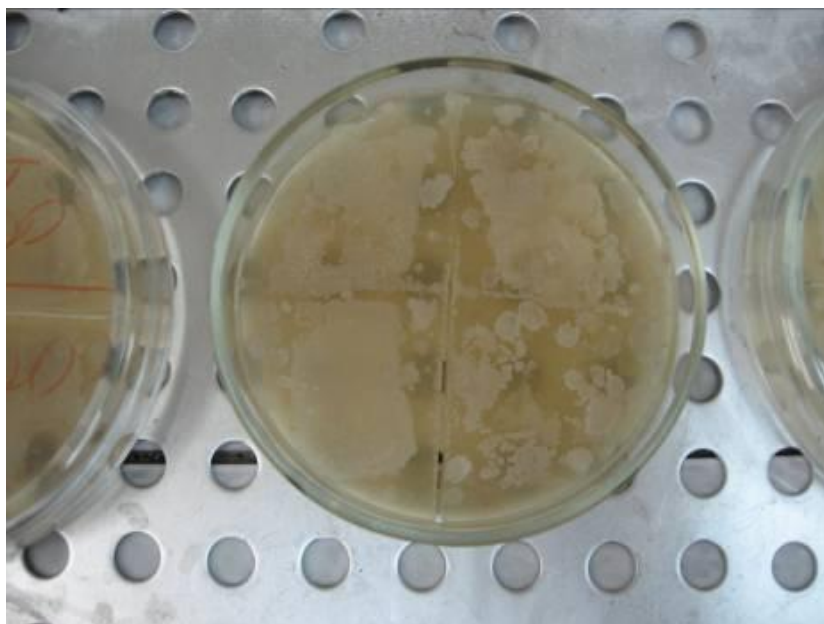


Рисунок 16 – Микробиологический посев